

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CL

I. Ueber das Verhalten des Silberoxyds gegen andere Basen; von *Heinr. Rose*.

(Fortsetzung).

Eisenoxydul.

Das Verhalten des Eisenoxyduls in seinen Salzen gegen Silberoxyd ist ein so merkwürdiges, daß ich dasselbe ausführlicher erörtern muß, als das anderer Oxyde.

Schwefelsaures Eisenoxydul. — Wenn man eine neutrale Auflösung von einem Eisenoxydulsalze z. B. von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so wird bekanntlich das Silber metallisch ausgeschieden. Es erfolgt dies bei verdünnten Lösungen nicht sogleich, und um so langsamer, je verdünnter sie sind. Von 3 Atomen des Silberoxydsalzes wird das Silber durch 6 Atome des schwefelsauren Eisenoxyduls reducirt, und es bilden sich 2 Atome neutrales schwefelsaures und 1 Atom neutrales salpetersaures Eisenoxyd.

Wird das Ganze gekocht, so schlägt sich aus der neutralen Eisenoxydlösung Eisenoxyd als basisches Salz nieder, und das um so mehr je verdünnter sie sind. Zugleich aber löst die freiwerdende Salpetersäure viel von dem reducirten Silber wiederum auf.

Ganz anders aber ist der Erfolg, wenn das aus dem Eisenoxydul sich bildende Eisenoxyd sich nicht mit Schwefelsäure und Salpetersäure verbinden kann.

Setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul feuchtes Silberoxyd, so löst sich, wenn äußerst

wenig von letzterem hinzugefügt wird, dasselbe zuerst auf; bringt man mehr hinzu, so aber, daß die Eisenoxydullösung noch sehr vorwaltet, so wird das Silberoxyd tief schwarz, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in metallisches Silber. Nach der Reduction ist die Flüssigkeit röthlich gelb, und reagirt sauer. Sie bringt mit Chlorwasserstoffsäure versetzt keine oder eine nur äußerst geringe Opalisirung hervor, und mit Ammoniak übersättigt einen sehr dunkelgrünen Niederschlag von Eisenoxyd-Oxydul. Wird das Ungelöste mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so giebt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak ebenfalls einen grünen Niederschlag, und vermittelt Chlorbaryum einen sehr starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

Es hat sich also neben dem reducirten metallischen Silber basisch-schwefelsaures Eisenoxyd-Oxydul ausgeschieden, und in der Lösung hat sich neben überschüssigem schwefelsauren Eisenoxydul ein minder basisches schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Wird mehr Silberoxyd angewandt, so ist der schwarze Niederschlag von größerer Beständigkeit, und nur nach 48 Stunden setzt sich an die Wände des Glases etwas metallisches Silber ab. Dann ist in der filtrirten Lösung kein Eisen enthalten, wohl aber schwefelsaures Silberoxyd. Der schwarze Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, verwandelt sich in Chlorsilber, und die von demselben getrennte Flüssigkeit enthält Eisenchlorür.

Wendet man statt des Silberoxyds feuchtes kohlen-saures Silberoxyd an, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen, aber sie erfolgen bei weitem langsamer. Ist die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls vorwaltend, so verwandelt sich der entstandene schwarze Niederschlag nach und nach in metallisches Silber und es entwickelt sich deutlich Kohlensäuregas. Ist hingegen das kohlen-saure Silberoxyd vorwaltend, so enthält die vom schwarzen Rückstand filtrirte Flüssigkeit kein Eisen, wohl aber viel schwefelsaures Silberoxyd.

Am reinsten und am leichtesten erhält man die schwarze Verbindung, wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so viel Ammoniak hinzufügt, daß die geringe Menge des ausgeschiedenen Silberoxyds wieder aufgelöst worden ist und in ein Uebermaafs von dieser Flüssigkeit eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul tröpfelt. Es bildet sich dann sogleich ein tief schwarzer Niederschlag von einer merkwürdig stark färbenden Kraft, so daß die kleinsten Mengen von Eisenoxydul, so wie andererseits auch die von Silberoxyd auf diese Weise aufgefunden werden können.

Was diese Auffindung des Eisenoxyduls durch eine mit etwas Ammoniak versetzte Silberoxydlösung betrifft, so ist es in der That bemerkenswerth, welche kleine Mengen dadurch angezeigt werden können. Die Reaction zur Auffindung dieser Base ist eine eben so empfindliche, wie die durch Lösungen von Kaliameisencyanid und von Schwefelammonium, durch welche doch unstreitig außerordentlich kleine Mengen von Eisenoxydul aufgefunden werden können.

Aber nicht bloß zur Entdeckung des Eisenoxyduls ist diese Reaction eine so schätzenswerthe, sondern auch zur Unterscheidung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd, in welcher Hinsicht sie in einigen Fällen zweckmäßiger angewandt werden kann, als das Kaliameisencyanid. Denn ist durch Gegenwart von ammoniakalischen Flüssigkeiten Eisenoxydul in alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst, so müssen diese erst neutralisirt oder schwach sauer gemacht werden, wenn es durch Kaliameisencyanid entdeckt werden soll. Wenn ferner bei Gegenwart von Weinsteinsäure oder von anderen nicht flüchtigen organischen Säuren Eisenoxyd sowohl als Eisenoxydul in alkalischen namentlich in ammoniakalischen Flüssigkeiten aufgelöst worden sind, so kann man durch etwas Silberoxydlösung unmittelbar sich durch Erzeugung eines schwarzen dintenartigen Niederschlags sogleich von der Gegenwart des Eisenoxyduls überzeugen, während bei Gegenwart von Eisenoxyd keine Veränderung in der

Flüssigkeit entsteht. Durch kein anderes Reagens ist in diesen Fällen es so leicht eine sicherere Entscheidung zu erhalten.

Am auffallendsten erscheint die Wirkung der Silberoxydlösung auf Eisenoxydul, wenn man einen Tropfen der Lösung von einem neutralen Eisenoxydulsalz, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit einer außerordentlich grossen Menge von Wasser verdünnt. Fügt man dann einen Tropfen von einer neutralen salpetersauren Silberoxydlösung hinzu, so erfolgt gar keine Veränderung, weil in einer so grossen Verdünnung das Silber durch das Eisenoxydul nicht metallisch abgeschieden wird. Rührt man dann die Flüssigkeit mit einem Glasstab um, der mit einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit benetzt ist, so wird sie sogleich tief schwarz, und sie verwandelt sich in eine Dinte, wenn man nicht einen sondern mehrere Tropfen der reagirenden Lösungen angewandt hat.

Wenn Eisenvitriol in 10000 Th. Wasser aufgelöst worden ist, so kann auf diese Weise die Gegenwart des Eisenoxyduls sehr deutlich erkannt werden, und wenn man selbst 100000 Th. Wasser angewandt hat, so ist die Reaction noch zu erkennen, ja sie kann, wie wohl nicht recht deutlich, wahrgenommen werden, wenn das Salz in 1000000 Theilen Wasser aufgelöst worden ist.

Hat man so stark verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und von salpetersaurem Silberoxyd mit einander vermischt, dafs sie sich nicht gegenseitig zersetzen können, oder dafs die Zersetzung erst nach längerer Zeit eintritt, so erfolgt also die Verwandlung der beiden Basen in Eisenoxyd und in Silberoxydul sogleich, wenn die Flüssigkeit nur etwas basisch gemacht wird. Dazu eignet sich nicht allein Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, sondern auch die Verbindungen dieser starken Basen mit schwachen Säuren und anderen schwächeren Basen. Der schwarze Niederschlag erscheint daher auch, wenn Lösungen der Carbonate und der Bicarbonate der Alkalien hinzugefügt werden, auch durch Lösungen von Borax, von phosphorsaurem Natron, und auch selbst von pyrophos-

phorsaurem Natron und von metaphosphorsaurem Natron; in diesen beiden letzteren Fällen ist indessen die Fällung nicht tief schwarz, sondern mehr tief braun. Eben so bildet sich der schwarze Niederschlag, wenn nicht nur zu den verdünnten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und salpetersaurem Silberoxyd Barytwasser und Kalkwasser hinzugefügt wird, sondern auch wenn kohlensaure Baryterde, kohlensaure Kalkerde, reine Magnesia und käufliche kohlensaure Magnesia (kohlensaure Magnesia mit Magnesiahydrat) in Pulverform damit gemengt werden; in letzterem Falle erzeugt er sich nur etwas langsam. Dagegen kann durch natürliche neutrale kohlensaure Magnesia (Magnesit) der schwarze Niederschlag nicht entstehen, auch wenn dieselbe im feingepulverten Zustand längere Zeit mit der Lösung in Berührung bleibt; es erfolgt dann endlich eine Reduction des Silberoxyds zu metallischem Silber, wie auch ohne Zusetzen von Magnesit. Es ist dies um so auffallender, da die künstlich dargestellte kohlensaure Magnesia ($\text{Mg } \ddot{\text{C}} + 3\text{H}$) den schwarzen Niederschlag sogleich, und schneller als die käufliche kohlensaure Magnesia erzeugt. Ich habe aber schon vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß sich auch in anderer Hinsicht, namentlich gegen eine Quecksilberchloridlösung, der Magnesit ganz anders verhält, als die Magnesia alba, und die künstlich dargestellte neutrale kohlensaure Magnesia ¹⁾). Selbst Zinkoxyd und kohlensaures Zinkoxydhydrat bewirken den schwarzen Niederschlag, aber erst nach einiger Zeit; auch fein gepulvertes Bleioxyd, und kohlensaures Bleioxyd können ihn erzeugen, aber erst nach sehr langer Zeit, nach beinahe 24 Stunden.

Wenn indessen die Alkalien mit starken Säuren zu neutralen Salzen gesättigt sind, so verhalten sie sich natürlicher Weise indifferent, und setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul salpetersaures Silberoxyd und darauf Lösungen von salpetersauren oder schwefelsauren Alkalien, von neutralem oxalsauren und neutralem wein-

1) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 557.

steinsäuren Kali, und selbst von essigsäurem Kali, so verhindern sie bei concentrirteren Flüssigkeiten nicht die Reduction des Silberoxyds zu metallischem Silber, und veranlassen nicht die Erzeugung des schwarzen Niederschlags. Es zeigt dies unter andern, daß auf nassem Wege die Essigsäure eine stärkere Säure ist, als die Phosphorsäure, für welche Thatsache ich noch mehrere andere Beweise anführen könnte. Es ist indessen zu bemerken, daß verdünnte Lösungen von schwefelsäurem Eisenoxydul und von salpetersäurem Silberoxyd durch Zusetzen von essigsäurem Kali nach sehr langer Zeit eine, wiewohl äußerst schwache Neigung zeigen, etwas schwarz zu werden ¹⁾.

Wird der schwarze Niederschlag auf die oben angeführte Weise bereitet, daß man eine Lösung von schwefelsäurem Eisenoxydul mit einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von salpetersäurem Silberoxyd so versetzt, daß letztere überschüssig vorhanden bleibt, so ist die ausgewaschene Fällung nach dem Trocknen tief schwarz, stark abfärbend und abschmutzend. In einem kleinen Agatmörser gerieben nimmt das Pulver Metallglanz an und die Farbe des reinen metallischen Eisens. Die Verbindung ist sehr beständig und lange der Luft ausgesetzt, verändert sie sich nicht.

Wird die Verbindung mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen, so giebt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak einen dunkelgrünen Niederschlag von Eisenoxyd-Oxydul. Der unlösliche Rückstand ist von violetter Farbe. Wird derselbe mit Ammoniak digerirt, so wird derselbe zum größten Theil gelöst, hinterläßt aber metallisches Silber, doch nicht in sehr bedeutender Menge. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Säuren Chlorsilber niedergeschlagen. — Aus der vom unlöslichen Rückstand getrennten Flüssigkeit erhält man (ungeachtet der höchst un-

1) Ich muß hier bemerken, daß schon Fischer die Erzeugung der schwarzen Verbindung beobachtet hat (Jahrb. der Chem. und Phys. Bd. 26, S. 361.)

bedeutenden Menge des abgeschiedenen metallischen Silbers) einen dunkelgrünen Niederschlag.

Behandelt man den Niederschlag mit sehr verdünnter Essigsäure, so erhält man eine blutrothe Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, aus welcher Chlorwasserstoffsäure aber auch Chlorsilber fällt. Gießt man die Essigsäure vom ungelösten Rückstand ab, und ersetzt sie durch Wasser, so bleibt der Rückstand, der eine mehr hellgraue Farbe hat, im Wasser suspendirt, und setzt sich selbst nach einigen Tagen nicht ab. Auch durch Hinzufügung von Essigsäure setzt er sich nicht ab. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aber wird die Flüssigkeit klar, indem sich etwas violett gefärbtes Chlorsilber abscheidet. Wird das Chlorsilber mit Ammoniak behandelt, so bleibt eine bedeutende Menge von metallischem Silber ungelöst, das sich vollkommen in Salpetersäure unter Stickstoffoxydgasentwicklung auflöst. — Die essigsauren und chlorwasserstoffsäuren Lösungen geben mit Ammoniak einen braunrothen Niederschlag von Eisenoxyd.

Wird der schwarze Niederschlag mit sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, so bildet sich nach einiger Zeit über dem Pulver eine braune Zone, die beim Umschütteln zwar verschwindet, während aber Gasbläschen sich dabei entwickeln. Wird die Flüssigkeit abgegossen, und durch stärkere Salpetersäure ersetzt, und damit gekocht, so erfolgt auch dadurch noch nicht leicht eine vollständige Lösung. — Wendet man gleich eine stärkere Salpetersäure an, so scheidet sich durch sie Eisenoxyd mit rothbrauner Farbe ab, und es entwickelt sich dabei eine geringe Menge von rothen Dämpfen. Durchs Erhitzen erfolgt dann leicht eine vollständige Lösung.

Uebergießt man die Verbindung mit einer Goldchloridlösung, zu welcher viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, so bildet sich Chlorsilber, das sich gemeinschaftlich mit reducirtem Golde abscheidet, und dasselbe ganz roth färbt. Die überstehende Flüssigkeit enthält Eisenchlorid und das überschüssig hinzugefügte Gold-

chlorid. — Hat man weniger Goldchlorid angewandt, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so ist das Unlösliche ein Gemenge von metallischem Golde, von metallischem Silber und von Chlorsilber.

Durch sehr schwaches Glühen in einer nicht Sauerstoff abgebenden Atmosphäre verliert die lufttrockne Verbindung nur Wasser, verändert sich aber sonst nicht in ihrer Zusammensetzung. Das Silberoxydul in Verbindung mit Eisenoxyd verliert also seinen Sauerstoff erst bei höherer Temperatur als das Silberoxyd. Durch starkes Glühen aber wird sie in metallisches Silber und in Eisenoxyd verwandelt. Durchs Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas wird sie reducirt, und wie es scheint bei einer etwas niedrigeren Temperatur, als bei welcher die Oxyde des Eisens in metallisches Eisen verwandelt werden.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist, wenn sie auf die beschriebene Weise bereitet worden, immer dieselbe. Bei der Analyse erhält man indessen gewöhnlich eine geringe Menge von Silber mehr, als es die Berechnung ergibt, unstreitig deshalb, weil die letzten Antheile von schwefelsaurem Silberoxyd nur mit den größten Schwierigkeiten aus der Verbindung zu entfernen waren. Es wurden deshalb auch bei mehreren Analysen kleine Mengen von Schwefelsäure nachgewiesen.

Es wurden viele Analysen der merkwürdigen Verbindung angestellt, fast alle durch meinen C. hülfsen Hrn. Oesten und zwar nach verschiedenen Methoden. In fast jeder Analyse wurden, wenn dieß nicht besonders bemerkt wurde, Quantitäten angewandt, die zu verschiedenen Zeiten bereitet worden waren.

I. Die bei 100° getrocknete Verbindung wurde heifs in Salpetersäure gelöst; das Silber als Chlorsilber und das Eisen als Eisenoxyd abgeschieden. Aus 1,747 Grm. der Verbindung wurden 1,250 Grm. Chlorsilber und 0,723 Grm. Eisenoxyd erhalten. Nimmt man in derselben die Metalle als Silberoxyd und Eisenoxydul an, so bestand sie im Hundert aus:

Silberoxyd	57,88
Eisenoxydul	37,21
	<u>95,09.</u>

Das Fehlende bestand in Wasser, das durchs Trocknen bei 100° nicht vollständig entfernt werden konnte. Die Gegenwart von Schwefelsäure konnte in der Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Die Analyse ergibt, dafs in der Verbindung 2 Atome Eisen gegen 2 Atome Silber (wenn dasselbe zu 674,83 angenommen wird) enthalten sind. Das Verhältnifs beider Metalle im Hundert ist

	nach dem Versuche.	nach der Berechnung.
2Ag	65,02	65,81
2Fe	34,98	34,19
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Dafs die Verbindung Eisenoxyd und Silberoxydul enthalten mufs, ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Säuren, namentlich gegen Essigsäure, welche bei gröfser Verdünnung das Silberoxydul in Silberoxyd und in metallisches Silber zerlegen, obgleich diese Ausscheidung des Silbers zum Theil durch das Eisenoxydul erfolgt, das neben dem Eisenoxyd in der Verbindung enthalten seyn mufs. Die Säuren bewirken die Zersetzung indessen bei der Gegenwart des Eisenoxyds niemals vollständig, weil diels zugleich, besonders wenn sie concentrirter angewendet werden, sich in Eisenoxydul verwandelt, wodurch wiederum Silberoxyd aus dem Oxydul entsteht.

Um diels zu zeigen, wurde der Gang der Analyse auf verschiedene Weise verändert.

II. Die bei 100° getrocknete Verbindung wurde mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Der unlösliche Rückstand von röthlich violetter Farbe wurde mit Wasser ausgewaschen, zu welchem einige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden waren, und sodann mit Ammoniak behandelt, das Chlorsilber auflöste, und eine geringe Menge von metallischem Silber ungelöst hinterliefs. Aus der vom unlöslichen Rückstande getrenn-

ten Flüssigkeit wurde nach der Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd dasselbe durch Ammoniak gefällt. Die Schwefelsäure, die in geringer Menge vorhanden war, wurde nicht bestimmt. — Es wurden von 2,151 Grm. der Verbindung 0,013 Grm. metallisches Silber 1,572 Grm. Chlorsilber und 0,826 Grm. Eisenoxyd erhalten, oder

Silberoxyd	59,75
Eisenoxydul	38,40
	<hr/> 98,15

und das Verhältniß des Silbers zum Eisen ist:

Silber	67,40
Eisen	32,60
	<hr/> 100,00.

III. 2,461 Grm. der lufttrocknen Verbindung wurden mit sehr verdünnter Essigsäure (welche ungefähr 10 Proc. wasserfreie Essigsäure enthielt) übergossen. Die entstandene blutrothe Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden abgossen; als aber der unlösliche Rückstand mit Wasser und später auch von Neuem mit Essigsäure übergossen worden und das Ganze sich nicht klärte, wurde verdünnte Chlорwasserstoffsäure hinzugefügt, wodurch violett gefärbtes Chlorsilber mit Silber gemengt sich absetzte. Auch aus der blutrothen essigsäuren Lösung schlug Chlорwasserstoffsäure Chlorsilber nieder. Sämmtliches Chlorsilber wurde mit Ammoniak behandelt, wodurch 0,277 Grm. Silber metallisch zurückblieben (die vollständig in Salpetersäure unter Entwicklung von rothen Dämpfen auflöslich waren), und 1,897 Grm. Chlorsilber sich lösten. Aus der vom Chlorsilber getrennten Lösung wurden 0,881 Grm. Eisenoxyd gefällt.

Das Resultat der Analyse ist also:

Silberoxyd	54,26
Eisenoxydul	32,22
	<hr/> 86,48.

Die Verbindung enthielt also im lufttrocknen Zustande eine bedeutende Menge von Wasser. — Das Verhältniß des Silbers zum Eisen ist:

Silber 66,85

Eisen 33,15

100,00.

Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist bei weitem bedeutender als im Versuch II. Die Menge desselben verhält sich zu der des Silbers im erhaltenen Chlorsilber in Versuch II wie 1:9, und im Versuch III fast wie 1:3,5.

IV. Die bei 100° getrocknete Verbindung von derselben Menge, die zum Versuch II angewandt worden, wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wodurch keine Lösung erfolgte, auch dann nicht, als stärkere Salpetersäure hinzugefügt und damit gekocht wurde. Erst durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erfolgt eine vollständige Zersetzung, und es wurden durch dieselbe aus 1,673 Grm. der getrockneten Verbindung 1,250 Grm. Chlorsilber erhalten. Aus der getrennten Flüssigkeit wurden 0,651 Gramm Eisenoxyd gefällt. Außerdem konnten durch ein Baryterdesalz noch 0,053 Grm. schwefelsaure Baryterde abgeschieden werden. — Die Zusammenstellung der Resultate giebt also:

Silberoxyd 60,41

Eisenoxydul 35,03

95,44

und außerdem noch 1,09 Proc. Schwefelsäure, welche mit Silberoxyd verbunden war, wodurch wie beim Versuch II die grössere Menge des Silbers herrührt. Das Verhältniß des Silbers zum Eisen ist:

Silber 67,36

Eisen 32,64

100,00.

V. Die Verbindung wurde im lufttrocknen Zustande in einer Atmosphäre von trockenem Kohlensäuregas bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, wodurch aus 3,473 Grm. 0,435 Grm. Wasser verjagt wurden, sonst aber keine Veränderung erfolgte. Durchs Glühen der Verbindung in einem Strome von Wasserstoffgas wurden 0,456 Grm. Wasser erhalten, die durch Chlorcalcium absorbirt wurden. Der

Gewichtsverlust der Verbindung betrug 0,405 Grm., was dem erhaltenen Wassergehalte vollkommen entspricht. Im Rückstand wurde das Eisen vom Silber durch verdünnte Schwefelsäure getrennt; als indessen letzteres in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung das Silber als Chlorsilber gefällt worden war, enthielt die davon getrennte Flüssigkeit noch eine kleine Menge Eisenoxyd. Das Resultat des Versuchs war:

Wasser	12,52
Sauerstoff	11,66
Silber	48,80
Eisen	27,12
	<u>100,10.</u>

Die erhaltenen Mengen von Silber und von Eisen erfordern 3,62 und 7,74 Proc. Sauerstoff um sich zu Silberoxyd und zu Eisenoxydul zu oxydiren, was mit dem gefundenen Sauerstoffgehalte übereinstimmt.

Das Verhältniß des Silbers zum Eisen ist:

Silber	64,28
Eisen	35,72
	<u>100,00.</u>

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß der Niederschlag auch bei verschiedenen Bereitungen wesentlich immer von derselben Zusammensetzung ist, und nur bisweilen mit etwas schwefelsaurem Silberoxyd verunreinigt seyn kann.

Ich habe die Resultate der Analysen angegeben, aus denen hervorgeht, daß die Verbindung die Bestandtheile von zwei Atomen Eisenoxydul und von einem Atom Silberoxyd enthält. Aber die Zusammensetzung der Verbindung ist nicht $\text{Ag} + 2\text{Fe}$, sondern die rationelle Formel ist $\text{Ag}^4\text{O} + 2\text{Fe} + \text{Fe}$. Sie enthält Eisenoxyd und Silberoxydul, und neben diesem noch Eisenoxydul und Wasser. — Im Hundert besteht daher die trockne Verbindung aus:

4Fe	29,83
2Ag	57,41
6O	12,76
	<u>100,00.</u>

VI. Um die Richtigkeit dieser Zusammensetzung zu beweisen, wurde die Verbindung durch Goldchlorid zerlegt. Im fein zerriebenen Zustande wurde sie mit einer Lösung von Goldchlornatrium übergossen, wodurch sich durch metallisches Gold dunkelroth gefärbtes Chlorsilber absetzte. Am andern Tage wurde Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und, nachdem das Ganze damit noch 24 Stunden in Berührung gewesen, filtrirt, was einige Schwierigkeiten hatte. Es wurde darauf aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssig hinzugesetzte Gold vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelgold entfernt, und nachdem sie oxydirt, durch Ammoniak das Eisenoxyd gefällt. — Das gefällte Chlorsilber wurde, um das Gold davon zu trennen, mit Königswasser erhitzt, und das gelöste Gold aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch schwefelsaures Eisenoxydul bestimmt. Das ungelöste Chlorsilber wurde der Sicherheit wegen durch Wasserstoffgas reducirt; bei der Auflösung des erhaltenen Silbers in Salpetersäure blieb eine wiewohl äußerst geringe Menge Gold ungelöst zurück. Es wurden aus 2,678 Grm. der lufttrocknen Verbindung erhalten, 0,884 Grm. Eisenoxyd, 1,291 Grm. Silber und 0,740 Grm. Gold. Das Verhältniß des Silbers zum Eisen ist daher:

Silber	67,6
Eisen	32,4
	<u>100,0.</u>

Wie bei den meisten untersuchten Quantitäten ist auch bei dieser ein Ueberschufs von Silber.

Da 6 Atome Fe ein Au reduciren, so müssen, wenn die Zusammensetzung der Verbindung $\text{Ag}^4\text{O} + \ddot{\text{Fe}} + 2\text{Fe}$ ist, diese $2\ddot{\text{Fe}}$ aus der Lösung $\frac{1}{3}$ Au metallisch ausscheiden. Eine gleiche Menge von Gold aber muß vom Silberoxydul re-

ducirt werden, wenn dasselbe sich durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber und in Ag^2 verwandelt. Wenn die Hälfte des gefundenen Eisens als Eisenoxydul in der Verbindung ist, so muß durch 0,3978 Grm. Eisenoxydul 0,3605 Grm. Gold, und durch die Hälfte des gefundenen Silbers 0,3928 Grm. Gold abgeschieden werden. Diese beiden Mengen von Gold sollten eigentlich gleich seyn; da aber in der untersuchten Verbindung etwas mehr Silber enthalten war, als der Berechnung nach darin sich finden sollte, so ist der Unterschied zu erklären. Zusammen hätten also 0,7533 Grm. Gold erhalten werden sollen; der Versuch gab nur 0,740 Grm., was nicht stark davon abweicht, da überhaupt bei den Reductionen des Goldes man sehr selten genau die berechnete Menge erhält.

Durch diese Analyse wird nicht nur die Zusammensetzung der Verbindung, wie ich sie angenommen hatte, bestätigt, sondern auch indirect die des Silberoxyduls, wie sie früher Wöhler gegeben hat, und wie sie in dieser Arbeit zu Grunde gelegt worden ist.

Durch alle Bereitungen habe ich immer, wie ich schon oben bemerkt, die Verbindung von derselben Zusammensetzung erhalten. Es ist mir indessen geglückt, sie auch ohne eine Beimengung von Eisenoxydul darzustellen.

Reines gut ausgewaschenes Silberoxyd wurde in Ammoniak gelöst, und zu dieser Lösung eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzugefügt, so aber, daß die Silberoxydlösung noch im großen Ueberschusse vorhanden war. Den schwarzen Niederschlag liefs ich in einem verschlossenen Gefäße sich absetzen. Nach längerer Zeit, nach 24 oder 36 Stunden fingen von dem schwarzen Niederschlage sehr kleine Gasbläschen an aufzusteigen. Da diefs auf eine anfangende Zersetzung deutete, so wurde der Niederschlag schnell filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, was sehr leicht von statten ging, und unter der Luftpumpe getrocknet. Er wurde darauf bei 100° getrocknet, und in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die ersten Tropfen der hinzugefügten Säure

schieden Eisenoxyd ab, das sich aber schon bei der gewöhnlichen Temperatur löste, wobei eine geringe Entwicklung von Stickstoffoxyd bemerkt wurde. Bei der Untersuchung wurde keine Schwefelsäure gefunden. Es wurden von 1,265 Grm. der Verbindung 1,178 Grm. Chlorsilber und 0,312 Grm. Eisenoxyd erhalten.

Das Verhältniß des Silbers zum Eisen in der Verbindung ist daher:

Silber	80,23
Eisen	19,77
	<hr/> 100,00

und sie bestand also aus:

Silberoxyd	75,25	oder	Silberoxydul	72,66
Eisenoxydul	22,20		Eisenoxyd	24,66
	<hr/> 97,45			<hr/> 97,32.

Das Fehlende bestand in Wasser. Letztere Zusammensetzung entspricht der einfachen Formel $\text{Ag}^{\text{I}}\text{O} + \ddot{\text{Fe}}$. Es ist etwas Silber oder vielmehr Silberoxydul im Ueberschuss vorhanden, welches wohl aus der ammoniakalischen Lösung des Silberoxyds herrührte, welche wie Faraday gezeigt hat ¹⁾ Silberoxydul absetzen kann.

Um die Abwesenheit des Eisenoxyduls in der Verbindung zu beweisen, wurde ein Theil von der Verbindung von derselben Bereitung mittelst Goldchlorid zersetzt. Sie wurde im lufttrockenen Zustande mit einer Lösung vom Goldchloridnatrium, zu welcher Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden, übergossen, und die Analyse gerade so ausgeführt, wie schon oben beschrieben worden. Aus 2,166 Grm. der lufttrocknen Verbindung wurden 0,515 Grm. Eisenoxyd, 1,483 Grm. Silber und 0,470 Grm. Gold erhalten. Das Verhältniß des Silbers zum Eisen ist daher:

Silber	80,42
Eisen	19,58
	<hr/> 100,00.

In der Verbindung $\text{Ag}^{\text{I}}\text{O} + \ddot{\text{Fe}}$ ist das berechnete Verhältniß folgendes:

1) *Ann. de chim. et de phys.* Bd. 9, p. 107.

Silber	79,38
Eisen	20,62
	<hr/> 100,00.

Der Hälfte des erhaltenen Silbers entsprechen 0,4502 Grm. Gold, was etwas weniger ist als die durch den Versuch erhaltene Menge. Da aber die Verbindung etwas überschüssiges Silberoxydul enthält, so wird durch diese die grössere Menge des reducirten Goldes erklärt.

Da wir gesehen haben, daß wenn die lufttrockne Verbindung mit wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure behandelt wird, augenblicklich sich Eisenoxyd abscheidet, so mußte diese in der Verbindung praexistiren, und das Gold konnte nur durch die Zersetzung des Silberoxyduls in Chlorsilber und in Silber reducirt worden seyn.

Essigsäures Eisenoxydul. — Während das schwefelsaure Eisenoxydul aus salpetersaurem Silberoxyd, wenn die Lösungen beider Salze nicht zu verdünnt sind, sogleich das Silber metallisch fällt, bringt das essigsäure Eisenoxydul (durch Kochen von Schwefeleisen mit Essigsäure bereitet) in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag von Eisenoxyd-Silberoxydul-Eisenoxydul hervor, ohne daß Ammoniak hinzugefügt zu werden braucht. Freilich entsteht dann noch eine sehr große Menge der Silberoxydulverbindung, wenn die frei gewordenen Säuren durch eine Base neutralisirt werden.

Wenn die schwarze Silberoxydulverbindung ohne Hülfe einer Base gefällt worden ist, so wird sie nach einiger Zeit von selbst weiß und in metallisches Silber verwandelt, während die überstehende Flüssigkeit sich blutroth durch essigsäures Eisenoxyd färbt.

Bei Gegenwart von einer schwachen Säure, wie Essigsäure, kann also das Eisenoxyd-Silberoxydul-Eisenoxydul sich bilden und bestehen, freilich nicht lange. Sind die Lösungen des essigsäuren Eisenoxyduls und des salpetersauren Silberoxyds verdünnt, so erscheint die schwarze Verbindung erst nach einiger Zeit, und trennt man sie durchs Filtriren, so wie sie sich erzeugt hat, so wird in

der filtrirten Flüssigkeit wiederum nach einiger Zeit eine neue Menge des schwarzen Niederschlags gebildet. Man kann diess noch mehrere Male wiederholen; wenn man aber immer die schwarze Verbindung, so wie sie entstanden, durch Filtration trennt, ehe sie sich in metallisches Silber verwandelt hat, so erhält man endlich eine Flüssigkeit, die nur wenig blutroth gefärbt ist. — Hat man hingegen einen anderen Theil der gemengten verdünnten Lösungen beider Salze stehen lassen ohne zu filtriren, bis der schwarze Niederschlag sich vollständig in metallisches Silber verwandelt hat, so ist die über demselben stehende Flüssigkeit durch aufgelöstes essigsaures Eisenoxyd blutroth. Es sind diese Versuche gute Beweise für die Zusammensetzung der Verbindung, die zugleich Eisenoxyd und Eisenoxydul enthält, welches letztere in der Flüssigkeit durch die Reduction des Silberoxyduls in Eisenoxyd verwandelt wird, das sich in der frei gewordenen Essigsäure auflöst.

Wendet man verdünnte Lösungen von essigsaurem Eisenoxydul und von essigsaurem Silberoxyd an, so ist der Erfolg noch auffallender. Der schwarze Niederschlag erfolgt in weit kürzerer Zeit, und verwandelt sich weit langsamer durchs Stehen in metallisches Silber; es gehört oft ein Zeitraum von 24 Stunden dazu. Die über dem Metall stehende Flüssigkeit ist blutroth.

Eisenoxyd.

Schwefelsaures Eisenoxyd. — Aus der Lösung desselben wird durch Silberoxyd das Eisenoxyd sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur gefällt. Durch eine nicht hinreichende Menge von Silberoxyd wird die Lösung blutroth durch Bildung von löslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd gefärbt. Durch einen Ueberschufs von Silberoxyd geschieht aber eine vollkommene Fällung, und die filtrirte Lösung enthält keine Spur von Eisenoxyd.

Auch durch kohlensaures Silberoxyd wird das Eisen-

oxyd aus der schwefelsauren Lösung vollständig niedergeschlagen.

Eisenchlorid. — Aus der Lösung des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlen-saures Silberoxyd ein durch Eisenoxyd gelb gefärbtes Chlorsilber gefällt; die Flüssigkeit entfärbt sich, und enthält eine so geringe Menge von Silberoxyd, als durch Wasser aufgelöst werden kann, aber kein Eisenoxyd.

(Schluss folgt.)

II. Ueber die Elektricitätsleitung in Elektrolyten; von R. Clausius.

1. In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich die Wirkungen eines galvanischen Stromes innerhalb eines Leiters erster Klasse (d. h. eines solchen, welcher ohne Elektrolyse leitet) betrachtet, ohne dabei auf die Art der Entstehung des Stromes Rücksicht zu nehmen. Es hat sich dort ergeben, daß die Gesetze, nach welchen die Wärmeerzeugung in diesen Leitern stattfindet, eine unmittelbare Folge des Ohm'schen Gesetzes und des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sind. In ähnlicher Weise kann man auch bei einem Leiter zweiter Klasse, welcher durch Elektrolyse leitet, wenn man ihn ganz für sich, ohne Rücksicht auf die übrigen Theile der Kette betrachtet, einige theils streng begründete, theils wenigstens wahrscheinliche Folgerungen ziehen, welche mir von Interesse zu seyn scheinen, und welche ich versuchen will, in dieser Abhandlung zu entwickeln.

2. Was zunächst die Gesetze der Wärmeerzeugung anbetrifft, so lassen sich, wenn man das Ohm'sche Gesetz

1) Ueber die bei einem stationären Strome in dem Leiter gethane Arbeit und erzeugte Wärme. Diese Annalen Bd. 87, S. 415 und *Scientific Memoirs*.

auch bei den Leitern zweiter Klasse als richtig anerkennt, die in meiner früheren Abhandlung gezogenen Schlüsse in unveränderter Weise auch auf diesen Fall ausdehnen, wobei, ebenso wie dort, vorausgesetzt werden soll, daß der Strom stationär sey, und daß er keine inducirenden Wirkungen elektromagnetischer oder elektrodynamischer Art nach außen hin übe oder von außen her erleide.

Um die Elektrizität trotz des Leitungswiderstandes in Bewegung zu erhalten, muß an jeder Stelle des Leiters eine Kraft thätig seyn, welche auf die in ihm vorhandene Elektrizität nach einer bestimmten Richtung hin bewegend wirkt, oder, falls man zwei Elektrizitäten voraussetzt, die positive Elektrizität nach einer Richtung und die negative eben so stark nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht. Diese Kraft wird ausgeübt von freier Elektrizität, welche sich aber, wie Kirchhoff bewiesen hat, nicht im Innern des Leiters, sondern nur an seiner Oberfläche oder an der Gränzfläche zweier verschiedener Leiter befinden kann. Von dem Innern eines homogenen Leiters gilt bei Leitern zweiter Klasse dasselbe, wie bei Leitern erster Klasse, nämlich, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß es zwei Elektrizitäten gebe, welche nach entgegengesetzten Richtungen strömen, so muß man annehmen, daß in jedem meßbaren Raume innerhalb des Leiters stets gleiche Quantitäten beider Elektrizitäten vorhanden sind, und wenn man nur eine Elektrizität voraussetzt, so muß man annehmen, daß sich in jedem Raume stets die normale Quantität von Elektrizität befindet, bei welcher der Raum als unelektrisch erscheint.

Die von der treibenden Kraft gethane *Arbeit* kann in unserm jetzigen Falle ganz ebenso bestimmt werden, wie in meiner früheren Abhandlung, und ich will daher, ohne auf die Entwicklung einzugehen, nur das Endresultat anführen. Denken wir uns innerhalb des Leiters ein beliebiges von einer geschlossenen Fläche begränztes Stück zur Betrachtung ausgesondert, und bezeichnen irgend ein Flächenelement seiner Gränzfläche mit $d\omega$, den hier stattfin-

denden Werth der Potentialfunction der freien Elektricität mit V , die auf dem Elemente errichtete Normale, und zwar nach außen hin, als positiv gerechnet, mit N , und endlich die Leitungsfähigkeit des Stoffes mit k , so ist die während der Zeiteinheit in diesem Leiterstücke gethane Arbeit W bestimmt durch die Gleichung:

$$W = k \int V \frac{dV}{dN} d\omega,$$

worin das Integral über die ganze Gränzfläche des betrachteten Leiterstückes zu nehmen ist.

3. Wenn man nun die durch den Strom erzeugte Wärme bestimmen will, so könnte es auf den ersten Blick vielleicht scheinen, als ob in dieser Beziehung zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse eine Verschiedenheit obwalten müsse. In den Leitern erster Klasse bleiben die Massenmolecüle unverändert in ihrer Lage, und nur die Elektricität bewegt sich; bei den Leitern zweiter Klasse dagegen werden die Bestandtheile der Massenmolecüle mit in die Bewegung gezogen, und es finden Zerlegungen und Wiedezusammensetzungen statt, bei denen ohne Zweifel die Molecularkräfte, mit welchen die Bestandtheile auf einander wirken, eine bedeutende Thätigkeit entwickeln. Bei näherer Betrachtung überzeugt man sich jedoch leicht, daß bei der Bestimmung der erzeugten Wärme die von den Molecularkräften gethanen Arbeitsgrößen, so bedeutend sie auch im Einzelnen seyn mögen, doch nicht berücksichtigt zu werden brauchen, weil sie sich gegenseitig vollständig aufheben.

Wenn man, während der Leiter von einem stationären Strome durchflossen wird, das vorher zur Betrachtung ausgewählte, von einer geschlossenen Fläche umgränzte Stück zu Anfang und zu Ende einer Zeiteinheit untersucht, so findet man, daß der Zustand desselben während dieser Zeit keine wesentliche Veränderung erlitten hat. Es haben sich zwar die elektro-positiven Bestandtheile vieler Molecüle von elektro-negativen, mit welchen sie bisher verbunden waren, getrennt, aber dafür haben sie sich mit ande-

ren ganz gleichen wieder verbunden, und die Arbeit, welche die Molecularkräfte bei einer solchen Verbindung thun, ist unzweifelhaft eben so groß, wie die, welche sie bei der Trennung erleiden (oder negativ thun). Ebenso sind für alle Massentheile, welche an der einen Seite aus dem Raume ausgetreten sind, eben so viele solche an der andern Seite eingetreten, so daß die ganze in dem Raume befindliche Masse zu Ende der Zeit dieselbe Dichtigkeit, dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Anordnung der Moleküle hat, wie zu Anfang. Man kann daher, ohne die Arbeitsgrößen, welche bei den einzelnen Vorgängen von den Molecularkräften gethan sind, zu kennen, mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß die algebraische Summe dieser Arbeitsgrößen Null ist. Es bleibt also nur die Arbeit übrig, welche die treibende elektrische Kraft bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes gethan hat, und welche sich, da sie keine bleibende Veränderung in dem Leiter hervorgebracht hat, in lebendige Kraft, und da keine andere lebendige Kraft vorkommt, in Wärme verwandelt haben muß.

Demnach kann man, wenn H die während der Zeiteinheit in jenem Raume erzeugte Wärme darstellt und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit ist, in Folge der vorigen Gleichung schreiben:

$$H = Ak \int V \frac{dV}{dN} d\omega.$$

Diese Gleichung schließt, wie ich in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe, die für einen linearen Leiter empirisch gefundenen Gesetze, daß die erzeugte Wärmemenge dem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromintensität proportional ist, als besonderen Fall in sich ein.

4. Wir wollen nun auf die Art, wie man sich die Elektrizitätsleitung innerhalb eines Elektrolyten vorstellen muß, etwas specieller eingehen.

Die Moleküle des Elektrolyten werden durch den Strom in zwei Bestandtheile zerlegt, welche entweder einfache

Atome oder selbst auch schon aus mehreren Atomen zusammengesetzte Molecüle seyn können, wie z. B. im Kupfervitriol der eine Bestandtheil Cu einfach, und der andere SO_4 zusammengesetzt ist. Ich werde diese Bestandtheile, mögen sie nun aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen, die *Theilmolecüle* nennen, und ein ganzes Molecül des Elektrolyten, wo es zur Unterscheidung nöthig ist, ein *Gesammtmolecül*.

Aus der Art, wie die Zersetzung des Elektrolyten mit der Elektricitätsleitung zusammenhängt, mußt man schließen, daß die beiden Theilmolecüle in ihrer Verbindung zu einem Gesamtmolecül entgegengesetzte elektrische Zustände haben, welche auch nach ihrer Trennung fortbestehen. Unter der Voraussetzung, daß es zwei Elektricitäten gebe, muß man also annehmen, daß das eine Theilmolecül einen Ueberschuß an positiver, das andere einen eben so großen Ueberschuß an negativer Elektricität habe; unter der Voraussetzung von nur Einer Elektricität dagegen muß man annehmen, daß das eine Theilmolecül mehr und das andere weniger Elektricität besitze, als zum neutralen Zustande nöthig ist.

Daß zwei Molecüle von verschiedener Natur bei ihrer Berührung solche entgegengesetzten elektrischen Zustände annehmen können, ist sehr wohl denkbar. Eben so liegt keine Schwierigkeit darin, sich diese Zustände auch nach der Trennung als fortbestehend zu denken, so lange man nur annimmt, daß nirgends innerhalb des Leiters eine größere Anzahl positiver Theilmolecüle allein oder negativer Theilmolecüle allein angehäuft sey, sondern daß beide Arten von Theilmolecülen überall so gleichmäÙig verbreitet seyen, daß sich in jedem meßbaren Raume gleich viel Molecüle beider Arten befinden. In diesem Falle kann nämlich aus den Kräften, welche die an einem Theilmolecül haftende Elektricitätsmenge von den Elektricitätsmengen der umgebenden Theilmolecüle erleidet, wegen der entgegengesetzten Wirkungen der positiven und negativen Theilmolecüle, keine starke Resultante entstehen, welche

- jene erstere Elektrizitätsmenge nach einer bestimmten Richtung zu treiben und dadurch von seinem Molecül, wenn dieses an der Bewegung verhindert wäre, zu trennen suchte.

Wäre dagegen in einem Raume eine große Anzahl von Molecülen befindlich, welche alle mit gleicher Elektrizität geladen wären, so würde die Elektrizitätsmenge irgend eines zur Betrachtung ausgewählten Molecüls von den Elektrizitätsmengen aller andern abgestoßen werden, und diese Kräfte würden, wenn sich das betrachtete Molecül nicht gerade in der Mitte der Masse befände, durch ihre Vereinigung eine beträchtliche in der Richtung von innen nach außen wirkende Kraft bilden können. Da auch die an den andern Molecülen haftenden Elektrizitätsmengen ganz ähnlichen Wirkungen unterworfen wären, indem jede durch die Gesamtwirkung aller übrigen nach außen gedrängt würde, so würde in dem elektrischen Zustande der ganzen Masse eine Spannung obwalten, welche sich nur dann unverändert erhalten könnte, wenn die Masse absolut nicht leitend wäre. Im andern Falle würde die freie Elektrizität aller Molecüle, je nach der Güte der Leitung mehr oder weniger schnell nach außen strömen, zunächst an die Oberfläche der Masse, und von da, wenn die Masse nicht vollkommen isolirt wäre, in die weiteren Umgebungen.

5. Betrachten wir ferner den Vorgang der Zersetzung selbst, wie er in der Flüssigkeit, welche als Elektrolyt dient, oder den Elektrolyten aufgelöst enthält, stattfindet, so darf zunächst so viel als feststehend betrachtet werden, daß nicht die an der einen Elektrode frei werdenden Theilmolecüle sich durch die Flüssigkeit bis zur andern Elektrode fortbewegen, sondern daß in der ganzen zwischen den beiden Elektroden befindlichen Flüssigkeitsmasse überall Zersetzungen und neue Verbindungen geschehen, so daß die positiven Theilmolecüle, welche während der Zeiteinheit an der Kathode ankommen, zwar *der Anzahl* nach mit denen übereinstimmen, welche von der Anode ausgehen, aber nicht *dieselben* sind, und ebenso in Bezug auf

die negativen Theilmoleculẽ, welche an der Anode ankommen.

Die Art, wie die in den verschiedenen Flüssigkeitsschichten stattfindenden Zersetzungen unter einander zusammenhängen, bedarf aber noch einer näheren Feststellung, und namentlich muß eine Ansicht, welche ziemlich nahe zu liegen scheint, welche aber entschieden unrichtig ist, von vorne herein ausgeschlossen werden.

Man könnte sich nämlich möglicherweise vorstellen, daß die Zersetzung von der einen Elektrode, z. B. von der Anode, ausginge, daß die negativen Theilmoleculẽ der zersetzten Gesamtmoleculẽ hier festgehalten würden, die positiven dagegen zur nächsten Flüssigkeitsschicht gingen und dort eine neue Zersetzung bewirkten, indem sie sich mit den negativen Theilmoleculẽ dieser Schicht verbanden, und die positiven frei machten, daß diese letzteren dann weiter zur folgenden Schicht gingen, und hier abermals dieselbe Wirkung ausübten u. s. f. Hiernach würde die Zersetzung einer Schicht die Ursache für die Zersetzung der folgenden Schicht seyn, und die Wirkung der in dem Leiter vorhandenen treibenden Kraft würde sich darauf beschränken, erstens die frei gewordenen positiven Theilmoleculẽ der vorigen Schicht nach der folgenden zu bewegen, und zweitens dadurch, daß sie die positiven Theilmoleculẽ dieser Schicht ebenfalls vorwärts drängt, die Zersetzung zu erleichtern.

Die Unrichtigkeit dieser Vorstellungsweise ergiebt sich aber sogleich daraus, daß nach ihr innerhalb der Flüssigkeit, während des Stromes stets ein Ueberschuß von positiven Theilmoleculẽ, und somit auch von freier positiver Elektrizität vorhanden seyn müßte, was, wie schon erwähnt, nach den Gesetzen über die Vertheilung der freien Elektrizität für einen stationären Strom eben so unzulässig ist, wie für den Gleichgewichtszustand. In derselben Weise würde man, wenn man die vorher beschriebene Art der Fortpflanzung der Zersetzungen in umgekehrter Richtung von der Kathode zur Anode annehmen wollte,

einen Ueberschufs von negativen Theilmolecülen innerhalb der Flüssigkeit erhalten, welcher natürlich gleichfalls unstatthaft ist.

Als Grundbedingung für alle weiteren Betrachtungen müssen wir an dem Satze festhalten, *dafs sich innerhalb jedes mefsbaren Raumes der Flüssigkeit gleich viel positive und negative Theilmolecüle befinden*, mögen diese nun alle je zwei zu Gesamtmolecülen verbunden seyn, oder mögen einige im unverbundenen Zustande zwischen den Gesamtmolecülen zerstreut seyn.

Hieraus folgt, dafs in einer elektrolytischen Flüssigkeit, welche sich in ihrem natürlichen Zustande befindet, indem keine Art von Theilmolecülen in ihr überwiegt, unter dem blofsen Einflusse derjenigen Kraft, welche dazu dient, den Leitungswiderstand zu überwinden, solche abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen der Molecüle, wie sie zur Elektricitätsleitung nöthig sind, stattfinden können.

Die Erklärung dieser Thatsache bietet eine eigenthümliche Schwierigkeit dar, welche, wie es mir scheint, nur dadurch gehoben werden kann, dafs man ein durchaus anderes Verhalten der Flüssigkeiten annimmt, als es bisher gebräuchlich war. Ich will versuchen, dieses in den nächsten Paragraphen auseinander zu setzen.

6. Es sey eine Flüssigkeit gegeben, welche entweder ganz oder zum Theil aus elektrolytischen Molecülen besteht, und wir wollen zunächst einmal annehmen, diese Molecüle hätten sich im natürlichen Zustande der Flüssigkeit in irgend einer bestimmten Anordnung gelagert, in welcher sie, so lange keine fremde Kraft auf sie einwirkt, verharren, indem die einzelnen Molecüle zwar vielleicht um ihre Gleichgewichtslagen oscilliren, aber nicht ganz aus denselben heraustreten könnten; ferner sey, wie man es bei jeder derartigen Anordnung voraussetzen mufs, die Anziehung zwischen zwei Theilmolecülen, welche zu einem Gesamtmolecül verbunden sind, und daher einander sehr nahe sind, gröfser, als die Anziehung zwischen dem posi-

tiven Theilmolecül eines Gesamtmolecüls und dem negativen eines andern. Wenn nun innerhalb dieser Masse eine elektrische Kraft wirkt, welche die positiv elektrischen Theilmolecüle nach einer und die negativ elektrischen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so fragt es sich, welchen Einfluss diese auf das Verhalten der Molecüle ausüben muß.

Die erste Wirkung würde offenbar, sofern die Molecüle als drehbar vorausgesetzt werden, darin bestehen, alle Molecüle in gleicher Weise zu richten, indem die beiden entgegengesetzt elektrischen Bestandtheile jedes Gesamtmolecüls sich nach den Seiten drehen würden, wohin sie durch die wirksame Kraft getrieben werden.

Ferner würde die Kraft die zu einem Gesamtmolecül vereinigten Theilmolecüle zu trennen und nach entgegengesetzten Richtungen zu bewegen suchen, und wenn diese Bewegung einträte, so würde dadurch das positive Theilmolecül des einen Gesamtmolecüls mit dem negativen des folgenden zusammenkommen und sich mit ihm verbinden. Nun muß aber, um die einmal verbundenen Theilmolecüle zu trennen, die Anziehung, welche sie auf einander ausüben, überwunden werden, wozu eine Kraft von bestimmter Stärke nöthig ist, und dadurch wird man zu dem Schlusse geführt, *dafs, so lange die in dem Leiter wirksame Kraft diese Stärke nicht besitzt, gar keine Zersetzung der Molecüle stattfinden könne, dafs dagegen, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Molecüle mit einem Male zersetzt werden müssen, indem sie alle unter dem Einflusse derselben Kraft stehen, und fast gleiche Lage zu einander haben.* In Bezug auf den elektrischen Strom kann man diesen Schlufs, wenn man voraussetzt, dafs der Leiter nur durch Elektrolyse leiten könne, so ausdrücken. *So lange die im Leiter wirksame treibende Kraft unter einer gewissen Gränze ist, bewirkt sie gar keinen Strom, wenn sie aber diese Gränze erreicht hat, so entsteht plötzlich ein sehr starker Strom.*

Dieser Schlufs widerspricht aber der Erfahrung voll-

kommen. Schon die geringste Kraft ¹⁾ bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, und die Intensität dieses Stromes wächst nach dem Ohm'schen Gesetze der Kraft proportional.

Demnach muß die obige Annahme, daß die Theilmoleculé eines Elektrolyten in fester Weise zu Gesamtmoleculen verbunden sind, und diese eine bestimmte regelmäßige Anordnung haben, unrichtig seyn. Man kann dieses Resultat noch allgemeiner folgendermaßen aussprechen. Jede Annahme, welche darauf hinauskommt, daß der natürliche Zustand einer elektrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Theilmolecul mit einem negativen fest verbunden ist, und daß ferner um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen andern überzuführen, welcher dem vorigen im Wesentlichen gleicht, und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, daß eine Anzahl positiver Theilmoleculé mit andern negativen als vorher verbunden ist, — auf diejenigen Moleculé, welche diese Veränderung erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muß, — steht im Widerspruche mit dem Ohm'schen Gesetze.

Ich glaube daher, daß die folgende Annahme, bei welcher dieser Widerspruch gehoben ist, und welche, wie es mir scheint, auch mit den sonst bekannten Thatsachen vereinbar ist, einige Beachtung verdient.

7. In meiner Abhandlung »über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen« ²⁾, habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß in Flüssigkeiten die Moleculé nicht be-

1) Ich muß hierbei noch einmal ausdrücklich hervorheben, daß hier, wie in dieser ganzen Abhandlung, nicht von den Kräften die Rede ist, welche an den Elektroden wirken, wo die Zersetzungsproducte ausgeschieden werden, und die Polarisation überwunden werden muß, sondern lediglich von der Kraft, welche innerhalb des Elektrolyten selbst wirkt, wo jedes Theilmolecul, welches von dem bisher mit ihm verbundenen Theilmolecul getrennt wird, sich sogleich wieder mit einem andern Theilmolecul derselben Art verbindet, so daß die Masse im Wesentlichen ungeändert bleibt, und nur der Leitungswiderstand zu überwinden ist.

2) Diese Annalen Bd. 100, S. 333.

stimmte Gleichgewichtslagen haben, um welche sie nur oscilliren, sondern dafs ihre Bewegungen so lebhaft sind, dafs sie dadurch in ganz veränderte und immer neue Lagen zu einander kommen, und sich unregelmäfsig durch einander bewegen.

Denken wir uns nun in der elektrolytischen Flüssigkeit zunächst ein Mal ein einzelnes Theilmolecül, z. B. ein elektro-positives, befindlich, von welchem wir voraussetzen wollen, dafs sein elektrischer Zustand noch ganz derselbe sey, wie in dem Momente, wo es aus einem Gesamtmolecül ausgeschieden wurde. Ich glaube nun, dafs, indem dieses Theilmolecül sich zwischen den Gesamtmolecülen umherbewegt, unter den vielen Lagen, die es annehmen kann, auch zuweilen solche vorkommen, in welchen es das negative Theilmolecül irgend eines Gesamtmolecüls mit stärkerer Kraft anzieht, als die, mit welcher die beiden zu dem Gesamtmolecül gehörigen Theilmolecüle, deren Lage zu einander auch nicht ganz unveränderlich ist, sich in diesem Augenblicke gegenseitig anziehen. Sobald es in eine solche getreten ist, verbindet es sich mit diesem negativen Theilmolecül, und das bisher mit demselben verbundene positive Theilmolecül wird dadurch frei. Dieses bewegt sich nun ebenfalls allein umher und zerlegt nach einiger Zeit ein anderes Gesamtmolecül auf dieselbe Art u. s. f., und alle diese Bewegungen und Zersetzungen geschehen eben so unregelmäfsig, wie die Wärmebewegungen, durch welche sie veranlaßt werden.

Betrachten wir ferner das Verhalten der Gesamtmolecüle unter einander, so glaube ich, dafs es auch hier zuweilen geschieht, dafs das positive Theilmolecül eines Gesamtmolecüls zu dem negativen eines anderen in eine günstigere Lage kommt, als jedes dieser beiden Theilmolecüle im Augenblicke gerade zu dem anderen Theilmolecül seines eigenen Gesamtmolecüls hat. Dann werden sich jene beiden bisher fremden Theilmolecüle zu einem Gesamtmolecül verbinden, und die beiden dadurch frei werdenden Theilmolecüle (das negative des ersten und das

positive des zweiten Gesamtmolecüls) werden sich entweder ebenfalls unter einander verbinden, oder wenn die Wärmebewegung sie daran verhindern sollte, so werden sie sich unter die übrigen Gesamtmolecüle mischen, und dort ähnliche Zersetzungen hervorbringen, wie sie vorher von einem einzelnen Theilmolecül beschrieben wurden.

Wie häufig in einer Flüssigkeit solche gegenseitige Zerlegungen vorkommen, wird erstens von der Natur der Flüssigkeit abhängen, ob die Theile der einzelnen Gesamtmolecüle mehr oder weniger innig zusammenhängen, und zweitens von der Lebhaftigkeit der Molecularbewegung, d. h. von der Temperatur.

8. Wenn nun in einer Flüssigkeit, deren Molecüle sich schon von selbst in einer solchen Bewegung befinden, wobei sie ihre Theilmolecüle in unregelmäßiger Weise austauschen, eine elektrische Kraft wirkt, welche alle positiven Theilmolecüle nach einer und alle negativen nach der entgegengesetzten Richtung zu treiben sucht, so läßt sich leicht einsehen, welcher Unterschied dadurch in der Art der Molecularbewegung eintreten muß.

Ein freies Theilmolecül wird dann nicht mehr ganz den unregelmäßig wechselnden Richtungen, nach welchen es durch die Wärmebewegungen getrieben wird, folgen, sondern es wird die Richtung seiner Bewegung im Sinne der wirksamen Kraft ändern, so daß unter den Richtungen der freien positiven Theilmolecüle, obwohl sie noch sehr unregelmäßig sind, doch eine gewisse Richtung vorherrscht, und ebenso die negativen Theilmolecüle sich vorherrschend nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Außerdem werden bei der Einwirkung eines Theilmolecüls auf ein Gesamtmolecül und bei der Einwirkung zweier Gesamtmolecüle auf einander solche Zerlegungen, bei welchen die Theilmolecüle in ihren Bewegungen zugleich der elektrischen Kraft folgen können, erleichtert werden und daher häufiger stattfinden, als ohne die Kraft, indem auch in Fällen, wo die Lage der Molecüle noch nicht günstig genug ist, daß die Zerlegung von selbst eintreten könnte,

die Mitwirkung der elektrischen Kraft ihr Eintreten veranlassen kann. Umgekehrt solche Zerlegungen, bei denen die Theilmoleculë sich der elektrischen Kraft entgegen bewegen müßten, werden durch diese Kraft erschwert und dadurch seltener gemacht werden.

Betrachtet man im Innern dieser Flüssigkeit, während die elektrische Kraft wirkt, ein kleines auf der Richtung der Kraft senkrechtes Flächenstück, so *gehen durch dieses während der Zeiteinheit mehr positive Theilmoleculë in positiver als in negativer Richtung hindurch, und mehr negative Theilmoleculë in negativer als in positiver Richtung.* Da nun für jede Art von Theilmoleculën zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben, und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuß von Durchgängen in Betracht kommt, so kann man das Vorige auch einfacher so ausdrücken: *es geht eine gewisse Anzahl positiver Theilmoleculë in positiver und eine Anzahl negativer Theilmoleculë in negativer Richtung durch das Flächenstück.* Die Gröfse dieser beiden Zahlen braucht nicht gleich zu seyn, weil sie außer von der treibenden Kraft, welche für beide gleich ist, auch noch von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, welcher bei verschiedenartigen Theilmoleculën aus mehreren Gründen verschieden seyn kann.

Diese entgegengesetzte Bewegung der beiden Arten von Theilmoleculën bildet den galvanischen Strom innerhalb der Flüssigkeit. Um die Stärke des Stromes zu bestimmen, ist es nicht nöthig, die Anzahl der in positiver Richtung durch das Flächenstück gehenden positiven Theilmoleculë und die Anzahl der in negativer Richtung hindurchgehenden negativen Theilmoleculë einzeln zu kennen, sondern es genügt, wenn man die Summe beider Zahlen kennt. Mag man nämlich von der Vorstellung ausgehen, dafs es zwei Elektricitäten gebe, und dafs ein negativ elektrisches Theilmolecul mit einer gewissen Quantität freier negativer Elektricität begabt sey, oder von der Vorstellung, dafs es nur eine Elektricität gebe, und dafs ein negativ elektrisches

Theilmolecül weniger Elektricität besitze, als für den neutralen Zustand nöthig ist, in beiden Fällen muß man annehmen, daß es zur Vermehrung eines galvanischen Stromes gleich viel beiträgt, ob ein positiv-elektrisches Theilmolecül sich nach der Richtung des Stromes, oder ob ein eben so stark negativ-elektrisches Theilmolecül sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegt. Wenn wir also für den Fall, daß die Molecularbewegung der Art wäre, daß nur für die positiven Theilmolecüle ein Ueberschuß der Bewegung nach einer Richtung stattfände, und daß während der Zeiteinheit n positive Theilmolecüle in positiver Richtung durch das Flächenstück gingen, die dadurch bedingte Stromstärke mit $C \cdot n$ bezeichnen, so müssen wir dem entsprechend bei einer Bewegung, bei welcher gleichzeitig n positive Theilmolecüle in der positiven und n' negative Theilmolecüle in der negativen Richtung hindurchgehen, die Stromstärke mit $C(n + n')$ bezeichnen.

9. Bei dieser Auffassung des Zustandes der Flüssigkeiten fällt die oben erwähnte Schwierigkeit fort. Man sieht leicht, daß der Einfluß, welchen die elektrische Kraft auf die schon von selbst stattfindenden, aber noch unregelmäßigen Zersetzungen und Bewegungen der Molecüle übt, nicht erst beginnt, wenn die Kraft eine gewisse Stärke erreicht hat, sondern daß schon die geringste Kraft in der vorher angegebenen Weise ändernd auf dieselben einwirken, und daß die Größe dieser Wirkung mit der Stärke der Kraft wachsen muß. Der ganze Vorgang stimmt also mit dem Ohm'schen Gesetze sehr gut überein.

Weshalb das elektrische Leitungsvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Molecüle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden ist, weshalb z. B. bei den Molecülen des Schwefelsäurehydrats die Zerlegungen so sehr viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolecülen, und woher der bedeutende Einfluß kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich er-

klärt, indessen sehe ich darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte.

Der Umstand dagegen, daß bei Leitern zweiter Klasse das Leitungsvermögen mit wachsender Temperatur zunimmt, erklärt sich aus dieser Theorie in sehr ungezwungener Weise, indem die grössere Lebhaftigkeit der inneren Bewegung offenbar dazu beitragen muß, die gegenseitigen Zerlegungen der Molecüle zu erleichtern.

Vergleichen wir die ältere Grotthufs'sche Theorie mit der hier entwickelten, so liegt der Unterschied hauptsächlich darin, daß in jener angenommen wird, die Bewegung werde erst durch die elektrische Kraft hervorgerufen, und finde nur nach zwei bestimmten Richtungen statt, indem die Zersetzungen regelmässig von Molecül zu Molecül fortschreiten, während nach dieser die schon vorhandenen Bewegungen nur geändert werden, und auch das nicht so, daß sie vollkommen regelmässig werden, sondern nur so, daß in der noch immer grossen Mannichfaltigkeit von Bewegungen die beiden bestimmten Richtungen vorherrschen.

10. Nachdem ich die vorstehende Ansicht über das Verhalten elektrolytischer Flüssigkeiten niedergeschrieben hatte, erfuhr ich in der Unterhaltung mit einem Chemiker, daß eine ähnliche Ansicht über das Verhalten zusammengesetzter flüssiger und luftförmiger Körper schon von Williamson in einer Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung¹⁾ ausgesprochen ist. Es heisst in dieser Abhandlung unter andern ²⁾: »Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, daß in einem Aggregat von Molecülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B., ein Gefäß mit Salzsäure würde durch eine grosse Zahl von Molecülen von der Zusammensetzung ClH

1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* Bd. 77, S. 37. Gelesen vor der *British Association* zu Edinburg.

2) *A. a. O.* S. 46.

ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, daß jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern daß ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet.

Hiernach scheint Williamson sogar eine noch größere Wandelbarkeit in der Gruppierung der Theilmoleküle anzunehmen, als zur Erklärung der Elektricitätsleitung nöthig ist. Er spricht von einem fortwährenden Wechsel eines Wasserstoffatoms mit anderen Wasserstoffatomen, während es zur Erklärung der Elektricitätsleitung genügt, wenn bei den Zusammenstößen der Gesamtmoleküle hin und wieder und vielleicht verhältnißmäßig selten ein Austausch der Theilmoleküle stattfindet.

Williamson führt zur Bestätigung seiner Ansicht das Verhalten an, welches stattfindet, wenn in einer Flüssigkeit zwei Verbindungen mit verschiedenen elektro-positiven und verschiedenen elektro-negativen Bestandtheilen gelöst sind, daß dann die beiden ursprünglichen Verbindungen nicht einfach bestehen bleiben, oder eine andere Anordnung der Art entsteht, bei welcher ein elektro-positiver Bestandtheil ausschließlich mit Einem der beiden elektro-negativen Bestandtheile verbunden ist, und umgekehrt, sondern daß alle vier mögliche Combinationen sich in einem gewissen Verhältnisse bilden, woher es kommt, daß, wenn irgend eine der vier Verbindungen unlöslich ist, diese sich ausscheidet. Auch ich glaube, daß dieses Verhalten sich sehr natürlich daraus erklärt, daß die Verbindungen je zweier Theilmoleküle nicht fest, sondern wandelbar sind, und daß ein positives Theilmolekül nicht bloß ein positives Theilmolekül derselben Art, sondern auch ein solches von anderer Art verdrängen kann, und ich habe dieses Verhalten bei der Aufstellung der oben entwickelten Theorie gleich mit im Auge gehabt. Indessen halte ich es auch hierbei nicht für nöthig, daß alle Moleküle in fortwährendem Wechsel begriffen sind, sondern es scheint mir zu genügen, wenn sie

sich hin und wieder gegenseitig austauschen, denn wenn die Anzahl der Austausche auch im Verhältniß zur Anzahl der Stöße gering ist, so kann sie doch an sich betrachtet noch sehr groß seyn, und daher in kurzer Zeit eine bedeutende Aenderung in der ursprünglichen Verbindungsart hervorbringen.

Da ich zu dem Schlusse über die im Innern einer Flüssigkeit stattfindenden Austausche der Theilmoleculé ganz unabhängig und auf einem durchaus anderen Wege wie Williamson gelangt bin, so habe ich, auch nachdem ich die Abhandlung desselben kennen gelernt habe, doch noch geglaubt, meine Betrachtungen unverändert mittheilen zu dürfen, indem es dadurch am besten ersichtlich seyn wird, in wie fern diese beiden Betrachtungsweisen einander gegenseitig zur Bestätigung dienen.

11. Es ist in neuerer Zeit mehrfach die Frage erörtert, ob in Leitern zweiter Klasse neben der Leitung durch Elektrolyse auch noch eine Elektrizitätsleitung der Art, wie in Leitern erster Klasse stattfindet.

Vom theoretischen Gesichtspunkte aus scheint mir der Annahme, daß beide Arten von Leitung in demselben Körper gleichzeitig stattfinden können, nichts entgegen zu stehen. Die Bestimmung aber, wie sich in einzelnen Fällen die beiden verschiedenen Leitungen ihrer Größe nach zu einander verhalten, wird bei dem Mangel an genau festgestellten Thatsachen, welche als Grundlage für theoretische Schlüsse dienen könnten, für jetzt wohl ganz der experimentellen Untersuchung überlassen bleiben müssen.

Für diejenigen Körper, welche bis jetzt in dieser Beziehung untersucht sind, und welche ihrer vielfachen Anwendung wegen die wichtigsten sind, hat sich gezeigt, daß die Leitung ohne Elektrolyse, wenn sie überhaupt existirt, jedenfalls sehr gering ist, und es wird daher nicht nöthig seyn, auf diese Art von Leitung, welche übrigens theoretisch nichts wesentlich neues darbieten würde, hier näher einzugehen.

12. Es bleibt endlich noch eine Erscheinung zu er-

wähnen, welche in manchen Fällen mit der Elektricitätsleitung verbunden ist, nämlich die beim Durchgange des Stromes durch eine poröse Wand stattfindende Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des positiven Stromes.

Diese Erscheinung hat besonders Wiedemann ¹⁾ sorgfältig untersucht, und ist dabei zu einer Reihe für die Theorie der Erscheinung wichtiger Gesetze gelangt, von denen mehrere gegen das Ende seiner ersten Abhandlung in dem Satze zusammengefaßt sind, »dafs eine elektrische Spannung, welche an beiden Seiten einer in eine beliebige Flüssigkeit eingesenkten porösen Wand vorhanden ist, die Flüssigkeit von der positiven zur negativen Seite mit einer Kraft fortführt, die einem jener Spannung direct proportionalen hydrostatischen Drucke gleich ist«.

Was Wiedemann hier die elektrische Spannung nennt, ist, mathematisch ausgedrückt, die Differenz der an beiden Gränzflächen der porösen Wand stattfindenden Werthe der Potentialfunction der freien Elektricität, und wenn man erwägt, in welcher Weise die innerhalb der Wand wirkende elektrische Kraft, welche den elektrischen Strom treibt, von jener Differenz abhängt, so findet man, dafs man den obigen Satz einfacher so ausdrücken kann: *Die Kraft, welche die Flüssigkeit durch die poröse Wand treibt, ist der Kraft, welche die Elektricität hindurchtreibt, proportional.*

Dieser Satz ist so einfach, dafs man dadurch vielleicht veranlaßt werden könnte, ihm eine allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben, und zu glauben, dafs bei der Elektricitätsleitung in Elektrolyten überhaupt ein bestimmter Zusammenhang stattfände zwischen der Kraft, welche die Elektricität innerhalb der Flüssigkeit treibt, und einer zweiten Kraft, welche die Flüssigkeit selbst vorwärts treibt, und dafs daher eine Erklärung der Elektricitätsleitung, bei welcher die letztere Kraft nicht berücksichtigt ist, nothwendig unvollständig seyn müsse. Diese Ansicht würde aber unrichtig seyn. Der Satz darf nur auf die Fälle angewendet

1) Diese Annalen Bd. 87 S. 321 und Bd. 99, S. 177.

werden, für welche Wiedemann ihn gefunden hat. Die Flüssigkeit muß sich in einer porösen Wand befinden, und wenn man mehrere poröse Wände zur Vergleichung anwendet, so müssen diese von gleicher Beschaffenheit seyn. In einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse ist, wie man aus manchen bekannten Thatsachen schliessen kann, und wie in neuerer Zeit auch durch specielle Versuche von Breda und Logeman ¹⁾ nachgewiesen ist, jene zweite Kraft entweder gar nicht vorhanden, oder doch verschwindend klein. Wir haben es hier also mit einer Kraft zu thun, welche nicht allgemein mit der Electricitätsleitung verbunden ist, sondern nur innerhalb einer porösen Wand wirkt, oder anders ausgedrückt, welche nur wirkt, wenn die Flüssigkeit anstatt eine zusammenhängende Masse zu bilden, in sehr viele sehr feine Canäle vertheilt ist.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ist bis jetzt noch nicht gelungen, und auch die Ansicht, welche ich selbst mir davon gebildet habe, ist noch zu hypothetisch, als daß ich es für angemessen halten könnte, hier darauf einzugehen. Für den Zweck der vorliegenden Abhandlung genügt es, wenn zugestanden wird, daß es bei den obigen Betrachtungen über die Art, wie die Electricitätsleitung innerhalb einer zusammenhängenden Masse einer elektrolytischen Flüssigkeit stattfindet, nicht nöthig war, jene Erscheinung zu berücksichtigen.

13. Nur in Einer Beziehung glaube ich die Erscheinung noch zum Gegenstande einer kurzen Betrachtung machen zu müssen, nämlich in Bezug auf die mit ihr verbundene Arbeitsleistung und Wärmeerzeugung.

Zunächst unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß die Bewegung der Flüssigkeit durch die Wand von derselben freien Electricität verursacht wird, welche das Strömen der Electricität innerhalb der Wand veranlaßt. Ferner muß man nach dem, was sonst über die Wirkung der Electricität bekannt ist, annehmen, daß die von der freien Electricität ausgehende Kraft wiederum nur auf Electricität

1) *Biblioth. univ. T. 33, p. 1*, und diese *Annalen* Bd. 100, S. 149.

wirken kann, und auf Massenmoleculë nur in so fern, als sie elektrisch sind. Wir können also sagen: die unmittelbare Wirkung der von der freien Elektricität ausgeübten Kraft besteht nur darin, Elektricität zu bewegen, und die Bewegung der materiellen Massen ist eine mit der Elektricitätsbewegung verbundene secundäre Wirkung.

Demnach läßt sich die ganze von der elektrischen Kraft gethane Arbeit innerhalb einer porösen Wand eben so einfach bestimmen, wie in anderen Leitern. Sie wird nämlich dargestellt durch die Zunahme des Potentials der treibenden freien Elektricität auf die durch die Wand hindurchströmende Elektricität.

Die auf die materiellen Massen übertragenen Wirkungen dieser Arbeit sind aber in einer porösen Wand zum Theil andere als in einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmasse. Ein Theil, und in den meisten Fällen der bei weitem größte Theil der Arbeit wird dazu verwendet, den Leitungswiderstand ganz in gewöhnlicher Weise unter Zerlegungen und Wiederverbindungen der Moleculë und entgegengesetzten Bewegungen der Theilmoleculë zu überwinden. Dieser Theil der Arbeit wird innerhalb der Wand vollständig in Wärme verwandelt. Ein anderer Theil der Arbeit dagegen wird auf die Bewegung der ganzen Flüssigkeit verwendet, und in Bezug auf diesen kann ein doppeltes Verhalten stattfinden.

Es kommt darauf an, ob die Flüssigkeit beim Durchgange durch die Wand einen Gegendruck, welchen man sich als einen hydrostatischen Druck vorstellen kann, zu überwinden hat, oder nicht. Erleidet die Flüssigkeit keinen Gegendruck, so ist nur die Reibung in der Wand zu überwinden, und dabei wird auch dieser Theil der Arbeit ganz in Wärme verwandelt. Findet aber ein Gegendruck statt, welcher jedoch nicht groß genug ist, um das Wandern der Flüssigkeit zu verhindern, so ist die auf das Hindurchtreiben von Flüssigkeit verwendete Arbeit an sich schon geringer, weil weniger Flüssigkeit hindurch getrieben wird, und von dieser Arbeit wird auch nur ein Antheil in

Wärme verwandelt, und der andere wird dazu verbraucht, den hydrostatischen Druck zu überwinden, oder, wie man auch sagen kann, wird durch die negative Arbeit des hydrostatischen Gegendrucks aufgehoben. Ist endlich der Gegendruck so groß, daß er der hindurchtreibenden Kraft das Gleichgewicht hält, und also gar kein Wandern der Flüssigkeit stattfindet, so ist auch der auf dieses bezügliche Theil der Arbeit Null.

Man kann diese verschiedenen Fälle so zusammenfassen. In den beiden Gränzfällen, wo entweder gar kein Gegendruck stattfindet, oder der Gegendruck so groß ist, daß gar kein Wandern stattfindet, wird die ganze von der elektrischen Kraft gethane Arbeit in Wärme verwandelt; in den Zwischenfällen dagegen wird ein Theil der Arbeit zur Ueberwindung des hydrostatischen Gegendruckes verbraucht.

14. Die Größe der auf das Hindurchtreiben der Flüssigkeit verwendeten Arbeit und desjenigen Theiles derselben, welcher zur Ueberwindung des Gegendruckes verbraucht wird, läßt sich leicht bestimmen. Stellt man die Kraft, welche die Flüssigkeit durch die Wand treibt, und welche man sich ebenfalls durch einen hydrostatischen Druck ersetzt denken kann, durch Gewichte auf eine Flächeneinheit dar, so braucht man diese Zahl nur mit dem Volumen der während einer gewissen Zeit hindurch getriebenen Flüssigkeit zu multipliciren, um die von der hindurchtreibenden Kraft während der Zeit gethane Arbeit zu erhalten. Ebenso erhält man die negative Arbeit des Gegendruckes, wenn man das Volumen der Flüssigkeit mit diesem Drucke multiplicirt.

Um eine ungefähre Vorstellung von dem Werthe dieser Arbeitsgrößen zu erhalten, wollen wir beispielsweise annehmen, die hindurchtreibende Kraft sey so groß, daß sie einen hydrostatischen Gegendruck von einer ganzen Atmosphäre überwinden könne. Dann ist diese Kraft in Kilogrammen auf ein Quadratmeter ausgedrückt 10333, und diese Zahl muß man, um die Arbeit in Kilogrammeter aus-

gedrückt zu erhalten, mit dem in Kubikmeter ausgedrückten Volumen der hindurchgetriebenen Flüssigkeit multipliciren. Betrachten wir z. B. einen Zeitraum, während dessen ein Liter oder 0,001 Kubikmeter hindurchgetrieben wird, so erhalten wir als entsprechende Arbeit

$$10333.0,001 = 10,333 \text{ Kilogrammeter.}$$

Denkt man sich diese Arbeit in Wärme verwandelt, so giebt sie

$$\frac{10,333}{423,55} = \frac{1}{41} \text{ Wärmeeinheit,}$$

also so viel Wärme, um ein Liter Wasser, welches ein Kilogramm wiegt, um

$$\frac{1}{41} \text{ Grad C.}$$

zu erwärmen, oder das hindurchgetriebene Liter der Flüssigkeit um

$$\frac{1}{41 \cdot c} \text{ Grad C.}$$

zu erwärmen, wenn c die specifische Wärme der Flüssigkeit ist.

Man kann dieses Resultat, in welchem nur der größeren Anschaulichkeit wegen bestimmte Werthe zu Grunde gelegt sind, ohne Weiteres verallgemeinern. Sey die Kraft mit welcher die Flüssigkeit durch die Wand getrieben wird, wenn man sie sich durch einen hydrostatischen Druck ersetzt denkt, in Atmosphären ausgedrückt durch p bezeichnet, so ist die Arbeit, welche beim Hindurchtreiben eines gewissen Volumens der Flüssigkeit von dieser Kraft gethan wird, so groß, daß, wenn sie in Wärme verwandelt würde, dadurch die hindurchgetriebene Flüssigkeit um

$$\frac{p}{41 \cdot c} \text{ Grad C.}$$

erwärmt werden könnte.

Diese Arbeit ist so gering, daß sie in den meisten Fällen nur einen kleinen Theil der ganzen von der elektrischen Kraft innerhalb der porösen Wand gethanen Arbeit bilden kann. Nur bei sehr schlecht leitenden Flüssig-

keiten kann sie verhältnißmäßig beträchtlicher werden, da von schlecht leitender Flüssigkeit bei gleicher Stromstärke eine größere Menge durch die Wand dringt, als von gut leitender.

Aus der Art, wie in einer porösen Wand die Bewegung der Elektrizität mit der Bewegung der Flüssigkeit zusammenhängt, ist es mir wahrscheinlich, daß, wenn die Differenz der an beiden Seiten der Wand stattfindenden Werthe der Potentialfunction ungeändert bleibt, die Elektrizitätsmenge, welche während der Zeiteinheit durch die Wand geht, etwas geringer ist, wenn durch einen hydrostatischen Gegendruck das Wandern der Flüssigkeit verhindert wird, als wenn dieses nicht geschieht, oder mit anderen Worten, daß dadurch, daß man das Wandern der Flüssigkeit verhindert, der Leitungswiderstand der Wand etwas vermehrt wird. Der Unterschied kann aber aus den vorher angegebenen Gründen bei Flüssigkeiten, welche nicht sehr schlecht leiten, nur klein seyn.

Zürich, den 25. April 1857.

III. Mineralogische Charakteristik des Prosopit¹⁾; von Th. Scheerer.

Geschichtliche Vorbemerkungen.

In der Mineraliensammlung des verstorbenen Berghauptmanns Freiesleben zu Freiberg befanden sich einige — im Jahre 1850 in meinen Besitz übergegangene — Exemplare einer Pseudomorphose, welche als »Speckstein, nach einem unbekannten Minerale aus dem Zinnstockwerk von Altenberg« etikettirt waren. Dasselbe Aftergebilde besitzt die Freiburger Bergakademie in ihrem reichen Mineralien-cabinete, und zwar sowohl in der Werner'schen als in der Breithaupt'schen (methodischen) Abtheilung desselben. Die Werner'sche Sammlung enthält fünf Stücke davon, zum Theil von ausgezeichneter Beschaffenheit und mit Resten des noch unveränderten ursprünglichen Minerals²⁾. In der Breithaupt'schen Abtheilung befinden sich vier Stücke; eines derselben zeigt mehrere sehr schöne Krystalle der Pseudomorphose, an einem andern sind ebenfalls Reste des frischen Minerals bemerkbar. Auch in anderen älteren Sammlungen habe ich diese, sowohl durch ihre Form als Mineralbegleitung leicht kenntliche Pseudomorphose angetroffen. Doch würde ich die-

1) Aus den Berichten über die Verhandl. d. K. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig vom Hrn. Verf. mitgetheilt. Sitzung am 25. October 1856.

2) Drei dieser Stücke — in der Reihenfolge des Katalogs mit No. 2784, 2785 und 2786 bezeichnet — sind den bekannten Wunsiedler Speckstein-Pseudomorphosen zur Seite gestellt. Das Stück No. 2785 ist mit zwei, aus der Werner'schen Zeit herrührenden Etiquetten versehen, welche unter anderem besagen, daß dieses Aftergebilde im Jahre 1791 im Altenberger Stockwerke vorgekommen und durch Hrn. Kabisch (später Bergmeister) nach Freiberg gebracht worden sey. Zwei andere Exemplare — No. 5988 und 6021 — liegen beim Eisenglanz. Das eine, No. 6021, enthält ziemlich viel frisches Mineral (Prosopit).

selbe, im Verfolge meiner Untersuchungen über Afterkry-
 stalle, wohl kaum so bald vor den Richterstuhl des Gonio-
 meters und — in letzter Instanz — vor das Geschwornen-
 gericht der chemischen Reagentien citirt haben, wenn mich
 hierzu nicht ein Ausspruch meines Collegen Bergrath Breit-
 haupt bewogen hätte. Bei einer näheren Prüfung dieser
 Pseudomorphose gelangte nämlich Breithaupt zu der
 Ueberzeugung, dafs sie »Speckstein nach Schwerspath«
 sey ¹⁾, und äufserte sich darüber wie folgt: »Auch diese
 Pseudomorphose ist mir schon lange bekannt, doch erst
 neuerlich gelang es mir, die Stammform derselben richtig
 zu erkennen. Die Krystalle derselben kenne ich blofs von
 dem Zinnstockwerke zu Altenberg. Sie sitzen auf horn-
 steinähnlichem Quarze auf, und sind wieder von strahlförmig
 stänglich zusammengesetztem Glanzeisenerz (*Hexagonites fer-
 ricus*) überdeckt. Sie zeigen eine Combination von $0P. \frac{1}{4}P\bar{\omega}$
 $.P\bar{\omega}.P.\infty P$. Die Flächen der Primärform P sind hierbei
 etwas gröfser als gewöhnlich ausgedehnt. Die Umwand-

- 1) Berg- und hüttenmänn. Zeitung, 1852, S. 189. Daraus in Blum's
 Pseudomorphosen des Mineralreichs, zweiter Nachtrag, S. 138. — Bereits
 im Jahre 1815 hatte Breithaupt, in seiner Schrift »Ueber die Aecht-
 heit der Krystalle« (S. 29—31) sich über diese Pseudomorphose aus-
 gesprochen. S. 30 und 31 sagt er: »Diese Krystalle sind auf gemeinem
 Quarz aufgesetzt, und von bunt angelaufenem blättrigen Eisenglanze,
 von strahlförmigen stänglichen abgesonderten Stücken überdeckt. Diese
 Specksteinkrystalle sind die schönsten, die ich je gesehen habe, meist
 von mittlerer Gröfse und klein. Der Speckstein selbst ist ausgezeichnet,
 und stark an den Kanten durchscheinend. Das Innere desselben zeigt
 wieder einige Merkwürdigkeiten; denn bei den meisten sitzt innen ein
 weifses durchsichtiges Fossil von blättriger Textur, aus welchem der
 Speckstein metamorphosirt ist. Dieses Innesitzen verhält sich hier ge-
 rade so, wie das des Schwefelkieses beim krystallisirten dichten Braun-
 eisenstein. Ich war noch nicht so glücklich, die Natur jener blättrigen
 Substanz genau zu erkennen, ich mufs deshalb noch ausgezeichnete
 Stücke davon erwarten. Die Krystallisation selbst aber ist mir so fremd
 bei einem weifsen späthigen Fossil, dafs die primitive Substanz, selbst
 nach der Meinung anderer, vor der Hand sehr problematisch bleiben
 mufs; ob sie schon dem Schwerspathe nicht ganz entgegen scheint. Nir-
 gends aber hat man noch auf der Lagerstätte, wo es sich fand, eine
 ähnliche Substanz gefunden.«

lung in Steatit ist nicht immer vollkommen; ich fand Krystalle, deren Kern noch Baryt (Schwerspath) war.« Ein solches Resultat überraschte mich; es erschien mir wahrscheinlich, daß sich hier irgend ein Irrthum eingeschlichen haben müsse. Schwerspathkrystalle, von Eisenglanz überwachsen und zum Theil ganz darin eingewachsen, wollten mir nicht als ein wahrscheinliches Vorkommen des Altenberger Zinnstockwerkes gelten, und auch die Umwandlung solcher Krystalle in Speckstein stand bis jetzt ohne ein mir bekanntes Analogon da. Gleichwohl schien sich anfangs kein Umstand zu ergeben, der meinen Verdacht rechtfertigte; denn Freiesleben ¹⁾ äußert in Betreff eines Vorkommens von Schwerspath zu Altenberg: »Unbedeutend, aber interessant ist sein Vorkommen auf den (Heft 2, S. 8 u. 9 erwähnten) Agathgängen und Trümmern, die im Syenitporphyr, auf dem Zwitterstocks Tiefen Erbstolln und bei Neu Geysing aufsetzen.« An einer andern Stelle des citirten Werkes ²⁾ sagt derselbe: Als große Seltenheit ist bisweilen im Altenberger Stockwerk honiggelber Schwerspath in halbdurchsichtigen, dicken vierseitigen Tafeln, mit mannigfachen Veränderungen an den gegenüberstehenden Endkanten und deren Ecken, in Begleitung von Eisenglanz, vorgekommen. Diese Erscheinung giebt einen interessanten Aufschluß über die dortigen (Heft 5, S. 187 erwähnten) Afterkrystalle von Speckstein.« Hinsichtlich letzterer bemerkt Freiesleben daselbst Folgendes: »Bemerkenswerth sind ins Besondere die schönen Afterkrystalle, die, unter anderen 1791 und 1816, von da (Altenberg) bekannt worden sind; sie erscheinen als röthlichweiße, dicke, sechsseitige Tafeln mit zugespitzten Seitenflächen, oder als niedrige sechsseitige Säulen, an den Enden mit vier Flächen zugespitzt; meist mittlerer Größe und klein ($\frac{1}{2}$ Zoll und darüber), die sehr glattflächig und glänzend, in ein quarziges Gestein mit Eisenglanz einzeln

1) Dessen Magazin für die Oryktographie von Sachsen, Heft 8 und 9, S. 261. (1837.)

2) Ebendasselbst, S. 264.

eingewachsen sind. Im Innern enthalten sie bisweilen noch ein weißes, blättriges, durchsichtiges Fossil und kleine eingesprengte Partikeln von Schwefelkies. Man glaubt, daß sie von Feldspath oder Schwerspath herrühren¹⁾. Bei diesen literarischen Nachforschungen fand ich zugleich, daß Charpentier²⁾ wahrscheinlich der älteste Autor ist, der dieses interessanten Aftergebildes gedenkt. Er führt nämlich in seinem genannten Werke, S. 32, unter verschiedenen Mineralvorkommnissen des Altenberger Stockwerks an: Speckstein, in regelmäßigen Krystallen im Eisenglanz eingewachsen.

Trotz der hier zusammengestellten, zum Theil ganz für die Breithaupt'sche Ansicht sprechenden Aussagen verschiedener Autoren, konnte ich mich nicht entschließen, diesen Urtheilen über die ursprüngliche Beschaffenheit der Altenberger Afterkrystalle beizupflichten. Die in solcher Beziehung von mir vorgenommenen Untersuchungen ergaben denn auch wirklich ein von jener Ansicht durchaus abweichendes Resultat, indem sie herausstellten, daß hier keine Pseudomorphose von »Speckstein nach Schwerspath«, sondern von *Kaolin nach Prosopit*³⁾ vorliege. Mit letzterem Namen belegte ich ein bis dahin unbekanntes Mineral, als dessen Bestandtheile ich Thonerde, Kalkerde, Fluor und Wasser nebst kleineren Mengen und Spuren von Kieselerde (Silicium), Eisenoxyd, Manganoxydul, Talkerde und Schwefelsäure erkannte. Nachdem ich die Er-

1) Ein Exemplar unserer Altenberger Pseudomorphose scheint sich auch in einer älteren Mineraliensammlung Freiesleben's befunden zu haben, welche etwa um das Jahr 1825 an die Moskauer Universität verkauft wurde; denn Fischer von Waldheim, in seinem *Muséum d'histoire naturelle de l'Université Imperiale de Moscou — Minéraux — Tome II*, p. 87, erwähnt unter No. 1623 dieses Katalogs eines »*Stéatite en tables hexaèdres (de Feldspath ou de Spath pesant) avec fer oligiste; de Altenberger Stockwerke (1816)*«. Dieses Exemplar dürfte also nicht aus jener ältesten Zeit, 1791, herrühren, sondern von dem im Jahre 1816 angetroffenen zweiten Vorkommen.

2) Beobachtungen über die Lagerstätten der Erze, von J. F. W. v. Charpentier. Leipzig, 1799.

3) Pogg. Ann. Bd. XC, S. 315—323.

gebnisse meiner Untersuchungen in jener Abhandlung veröffentlicht und dabei zugleich dargethan hatte, daß der Prosopit nur eine dem Schwerspath *ähnliche*, nicht aber eine demselben *identische* Krystallform besitzt, machte Dana ¹⁾ darauf aufmerksam, daß der Prosopit in krystallographischer Hinsicht dem Datolith noch näher verwandt sey als dem Schwerspath. Er warf daher die Frage auf: ob es nicht möglich sey anzunehmen, daß der Prosopit eine aus dem Datolith — durch Eindringen von Flußsäure in denselben — erzeugte Pseudomorphose sey? Die Unhaltbarkeit einer solchen Hypothese habe ich in einem Aufsatze ²⁾ dargethan, in welchem ich außerdem nachwies, daß sich zu den drei ähnlich krystallisirenden Mineralien: Schwerspath, Prosopit und Datolith, auch noch der Herderit (nach Plattner's Untersuchungen ein fluorhaltiges Phosphat von Thonerde und Kalkerde) geselle, und daß sich eine solche Homöomorphie von Seiten der chemischen Constitution dieser Mineralien rechtfertigen zu lassen scheine. Jedoch auch nach diesen Aufklärungen blieb die Selbstständigkeit des so lange angefochtenen Prosopit nicht frei von Angriffsversuchen. J. Brush ³⁾ fand, bei Untersuchung verschiedener Exemplare des Altenberger Fossils, einige dieser Krystalle — übereinstimmend mit meinen Untersuchungen — aus Kaolin bestehend, andere dagegen nichts als Flußspath, und noch andere ein Gemenge von beiden enthaltend, woraus er den Schluß zu ziehen scheint: daß der Prosopit wohl nichts anderes als ein Gemenge von Kaolin und Flußspath sey. Wie wir im Verlauf der vorliegenden Abhandlung sehen werden, stehen die thatsächlichen Erfahrungen von Brush in vollkommener Uebereinstimmung mit den meinigen; nur hat es ein ungünstiger Zufall bewirkt, daß Brush bei jenen Untersuchungen gar keinen Prosopit unter Händen gehabt hat, und also nur

1) Dessen *System of Mineralogy*, 4 Edition, p. 502.

2) Erdmann's Journal für pract. Chemie, Bd. 63, S. 450; sowie Berg- und Hüttenmänn. Zeitung, 1855, S. 23.

3) *American Journal of Science*, Vol. XX, p. 273.

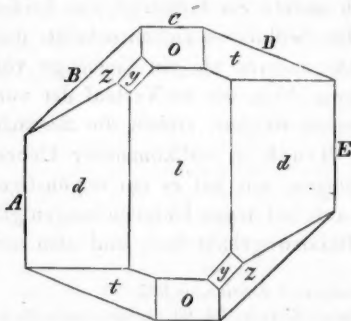
im Stande war, ein Urtheil über die Afterkrystalle desselben, nicht aber über das primitive Mineral selbst zu fällen.

Die nachfolgende mineralogische Charakteristik des Prosopit ist das Ergebniss wiederholter Beobachtungen, welche mit einem sehr reichen Material angestellt wurden, in dessen Besitz ich nach und nach gelangte. Dadurch ist es mir möglich geworden, nicht bloß die morphologischen Verhältnisse, sondern auch die chemische Constitution des Prosopit gründlicher als zuvor zu ermitteln.

I. Prosopit im unveränderten Zustande.

A. Krystallographische Charakteristik.

Aeusere Gestalt. In Betreff der äusseren Erscheinungsweise der Krystalle des Prosopit haben meine neueren Beobachtungen, im Vergleich mit meinen älteren, nichts wesentlich Neues zu entdecken vermocht. Die zahlreichen Krystallindividuen — weit über Hundert an der Zahl — an denen ich Beobachtungen anzustellen Gelegenheit hatte, und die sich theils in einem mehr oder weniger veränderten, theils in einem vollkommen frischen Zustande befanden, zeigten im Wesentlichen sämmtlich einen Habitus, wie ihn die folgende Figur angiebt, und wie derselbe bereits früher von mir als eine Combination — zum Theil hemiëdrisch- — rhombischer Gestalten gedeutet worden ist ¹⁾.



Es stellt diese Figur die Profil-Projection eines Krystalls dar. Die an der nicht sichtbaren Krystallhälfte befindlichen Flächen hat man sich mit den nämlichen, doch gestrichenen, Buchstaben bezeichnet zu denken, so daß z. B. $d:d'$ den — von der Fläche

1) Pogg. Ann. Bd. XC, S. 316.

des Papier halbirten Kantenwinkel der Kante *A* und ebenso der Kante *E* bezeichnet. In dem Folgenden habe ich die vorzüglichsten der von mir angestellten Winkelmessungen angeführt, wobei — da es sich hier nur um äufere Gestalt handelte — nicht blofs unveränderte Prosopitkrystalle, sondern auch die betreffenden Pseudomorphosen benutzt wurden. Bei allen Messungen, die ich mit dem Reflexions-Goniometer ausführte, findet man diefs ausdrücklich bemerkt. Die meisten Afterkrystalle eigneten sich nur zu Messungen mit dem Anlege-Goniometer; doch eine gewisse seltene Art derselben, von der später ausführlicher die Rede seyn wird, liefsen auch Messungen mit dem Reflexions-Goniometer zu. Soweit Winkelmessungen anderer Beobachter vorhanden waren, habe ich diese neben den meinigen angeführt.

Kantenwinkel *d*:*d'*.

An ächten Krystallen. — Es ist mir bis jetzt kein frischer Prosopitkrystall vorgekommen, an welchem die Umstände eine hinreichend genaue Messung dieses Kantenwinkels gestatteten.

An pseudomorphen Krystallen. — Wie beim Schwer-spath, also ungefähr $77\frac{1}{2}^{\circ}$; Breithaupt. — 77° bis 78° ; Scheerer. — $74\frac{1}{2}^{\circ}$; Dana. — Nach meinen neueren Beobachtungen: an einem Krystall 76° bis 77° ; an einem zweiten 78° bis 79° ; an einem dritten, der mit dem Reflexions-Goniometer gemessen wurde, nahe $76\frac{1}{4}^{\circ}$. Bei zehn Messungen des letzteren erhielt ich nämlich folgende Resultate:

76°	2'
76	15
76	0
76	38
76	52
76	2
75	54
76	6
76	44
76	15

im Durchschnitt $76^{\circ} 17'$

Die verwaschenen Bilder, welche die Flächen dieses Krystalls gaben, liefsen keine übereinstimmenderen Messungen zu. — Im Ganzen schwanken also die Messungen verschiedener Beobachter zwischen $74\frac{1}{2}^{\circ}$ und 79° , was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs nur *Afterkrystalle* gemessen werden konnten, und, mit Ausnahme eines einzigen, blofs mit dem Anlege-Goniometer.

An einem stumpferen Prisma derselben Zone bestimmte Dana den Kantenwinkel zu $113\frac{1}{2}^{\circ}$. Dieses Prisma kommt jedenfalls sehr selten vor.

Kantenwinkel $d:l$.

An ächten Krystallen. — Keine Bestimmung.

An pseudomorphen Krystallen. — An einem Individuum 141° bis 142° , an einem anderen 142° bis 143° . — Aus dem Kantenwinkel $d:d'$ berechnet, würde sich ergeben: nach Dana ($d:d' = 74\frac{1}{2}^{\circ}$), $d:l = 142\frac{3}{4}^{\circ}$; nach meiner Bestimmung ($d:d' = 76\frac{1}{4}^{\circ}$) $d:l = 141\frac{7}{8}^{\circ}$.

Kantenwinkel $Z:Z$.

An ächten Krystallen. — Mit dem Reflexions-Goniometer gemessen, ergaben sich an zweien Individuen folgende Werthe:

133° 56'	133° 59'
133 56	133 56
133 55	133 57
133 58	133 55
133 58	133 58
133 57	133 56
133 58	133 58
133 55	133 58
133 56	133 55
133 57	133 56
im Durchschnitt 133° 56,6'	133° 56,8'.

An pseudomorphen Krystallen. — 131° an einem Krystall, 133° bis 134° an einem anderen; Dana. — Nach meinen älteren Messungen, 132° ; nach neueren Messungen an einem mittelst des Reflexions-Goniometers gemessenen Individuum, nahe $133\frac{1}{2}^{\circ}$, nämlich:

133° 36'

133 0

133 30

133 48

133 17

133 42

133 5

133 28

133 40

133 30

im Durchschnitt 133° 27,6'.

Kantenwinkel $o : o'$.

An ächten Krystallen. — Keine Bestimmung.

An pseudomorphen Krystallen. — $116\frac{1}{2}^\circ$; Scheerer.
— $116\frac{1}{4}^\circ$; Dana.Kantenwinkel $t : t'$.An ächten Krystallen. — Mit dem Reflexions-Gonio-
meter gemessen:

120° 54'

121 0

120 58

120 56

120 53

120 56

120 54

120 55

120 56

120 55

im Durchschnitt 120° 55,7'.

An pseudomorphen Krystallen. — 119° , nach meinen
früheren Bestimmungen.Kantenwinkel $Z : t$.An den meisten Krystallen sind die Flächen des hori-
zontalen Prismas o nicht vorhanden, so daß Z und t un-
mittelbar an einander gränzen. Auf einen solchen Krystall
bezieht sich die nachfolgende Bestimmung.

An ächten Krystallen. — Mit dem Reflexions-Gonio-
meter wurden gefunden:

121°	56'
121	49
121	53
121	52
121	54
121	51
121	50
121	55
121	50
121	51

im Durchschnitt 121° 52,1'.

Einige ebene Winkel.

Meine früheren Messungen in Verbindung mit einigen
neueren, theils an ächten, theils an Aterkrystallen ausge-
führt, ergaben folgende durchschnittliche Winkelwerthe:

Kante A : Kante B	= 135° (136° 8' berechnet)	} 1)
" A : " C	= 90°	
" B : " D	= 116° (114° 44' berechnet)	
" D : " E	= 108 $\frac{1}{2}$ ° (109° 8' berechnet)	

Natürlich kann hier nur von einer annähernden Bestim-
mung die Rede seyn.

Innere Gestalt. Nur zwei vollkommen deutliche Spal-
tungsrichtungen konnten aufgefunden werden. Diese ge-
hen parallel mit den Flächen Z und Z'. Ihre Neigung zu
einander wurde an vier verschiedenen Spaltungsstücken
bestimmt.

134°	8'	133°	41'
133	56	133	56
133	54	134	1
134	11	133	51
133	50	133	53
134	11	133	49
134	9	133	53
133	59	133	55
134	15	133	55
134	2	133	52

im Durchschnitt 134° 3,5'

133° 52,6'

1) Diese Berechnungen wurden aus den gemessenen Kantenwinkeln Z : Z',
t : t und Z : t angestellt.

133° 46'	133° 57'
133 56	134 0
133 40	134 1
133 45	133 56
133 50	133 56
133 48	134 4
133 52	133 55
133 56	133 54
133 51	134 2
133 57	133 55

im Durchschnitt $133^{\circ} 50,1'$ $133^{\circ} 58'$

Die gefundenen vier Durchschnittswerthe sind also:

134° 3,5'
133 52,6
133 50,1
133 58,0

im Mittel $133^{\circ} 56'$.

Dieser mittlere Winkelwerth der Spaltungsrichtungen stimmt mit den beiden oben angeführten Bestimmungen des Kantenwinkels $Z:Z' = 133^{\circ} 56',6$ und $133^{\circ} 56',8$ — äußerst nahe überein. Wir sind hiernach berechtigt $Z:Z'$ (sowohl auf die äußere als auf die innere Gestalt bezogen) $= 133^{\circ} 56',7$ also $= 133^{\circ} 56' 42''$ zu setzen.

Combinations-Bestimmung. Aus den vorstehenden Winkelmessungen, die uns als Grundlage zu einer Combinations-Bestimmung dienen können, ergeben sich nur drei Winkel mit genügender Schärfe, nämlich

$$\begin{aligned} Z:Z' &= 133^{\circ} 56' 42'' \\ t:t' &= 120 55' 42'' \\ Z:t &= 121^{\circ} 52' 6''. \end{aligned}$$

Die beiden letzteren dieser Winkel sind jedoch nicht ganz so zuverlässig bestimmt wie der erste; sie konnten nur an einem einzigen Exemplare gemessen, ihre Werthe also nicht hinreichend auf ihre vollkommene Richtigkeit geprüft werden.

Uebereinstimmend mit meinen früheren Beobachtungen, stellt es sich auch jetzt noch als das Wahrscheinlichste

heraus, daß die Krystallform des Prosopit eine *hemirhombische* ist, und zwar von ähnlichem Flächencomplex wie die des Datolithes. Unter solcher Annahme lassen sich die am Prosopit vorkommenden Gestalten folgendermaassen bezeichnen:

$$Z = P \text{ (Hemipyramide)} = 133^{\circ} 56' 42''$$

$$y = Pn \text{ (Hemipyramide)}$$

$$d = \infty \bar{P}2 = 74\frac{1}{2}^{\circ} - 79^{\circ} \text{ nach verschiedenen Beobachtungen (} 80^{\circ} 34' \text{ berechnet aus } Z:Z', t:t' \text{ und } Z:t)$$

$$o = \bar{P}\infty = 116\frac{1}{2}^{\circ} \text{ nach meiner Beobachtung; } 118\frac{1}{4}^{\circ} \text{ nach Dana (} 116^{\circ} 56' \text{ berechnet aus } Z:Z', t:t' \text{ und } Z:t)$$

$$t = \bar{P}3 \text{ (Hemipyramide)} = 120^{\circ} 55' 42''$$

$$l = \infty \bar{P}\infty.$$

Außerdem sind an einzelnen Krystallen beobachtet worden ∞P ($118^{\circ} 56'$ berechnet), Pn' und Pn'' .

Das gegenseitige Verhältniß der Parameter der Pyramide P in der Hauptaxe, makrodiagonalen und brachydiagonalen Nebenaxe $= a:b:c$ läßt sich, besonders wegen der abweichenden Winkelbestimmungen von $\infty \bar{P}2$, nicht mit Genauigkeit ermitteln. Berechnet man es aus $Z:Z'$, $t:t'$ und $Z:t$, so ergibt sich

$$a:b:c = 0,614:1:0,590.$$

Der Umstand, daß die sehr deutlichen und, wie es scheint, einzigen Spaltungen des Prosopit parallel den Flächen der *Hemipyramide* P laufen, könnte dazu berechnen, diese Flächen als ein Hauptprisma zu betrachten, wodurch dann der Prosopit keine rhombische, sondern eine monoklinoëdrische Krystallform und zwar mit folgender Bedeutung der betreffenden Flächen erhalten würde.

$$Z = \infty P$$

$$y = (\infty Pn)$$

$$d = P$$

$$o = (-P3)$$

$$t = (\infty P)$$

$$l = (\infty P\infty).$$

Neigungswinkel α der Klinodiagonale zur Hauptaxe
 $= 65^\circ 16'$.

Jedoch würde diese Deutung der Flächen die Aehnlichkeits-Beziehungen aufheben, welche zwischen den Krystallformen des Prosopit, Schwerspath, Herderit und Datolith stattfindet ¹⁾. Es ist nämlich beim

Schwerspath.	Herderit.	Prosopit.	Datolith.	
$\infty P = 116^\circ 22'$	$115^\circ 53'$	$118^\circ 56'$	$115^\circ 26'$	$(I:I) \cdot \left. \vphantom{\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}} \right\}^2)$
$P \infty = 105^\circ 24'$	$115^\circ 9'$	$116^\circ 56'$	$115^\circ 26'$	$(2i:2i) \left. \vphantom{\begin{matrix} i \\ i \end{matrix}} \right\}^2)$

Beim Prosopit wurde $\infty P = 118^\circ 56'$ aus den Kantenwinkeln $Z:Z'$, $t:t'$ und $Z:t$ berechnet, also — da die möglichen Beobachtungsfehler an den beiden letzten dieser Winkel hierbei in gesteigertem Maasse wirksam sind — nur annähernd ermittelt. Nach den directen Bestimmungen von $d:d'$ hat es den Anschein, daß ∞P etwas kleiner als $118^\circ 56'$ seyn dürfte, wodurch dann jene Aehnlichkeit noch größer werden würde.

B. Krystallophysische Charakteristik.

Der Prosopit ist im reinen Zustande vollkommen farblos und durchsichtig (wasserhell); doch kommt er auch, was vielleicht zum Theil von einer begonnenen Zersetzung herrührt, weiß und durchscheinend vor. Frische Stücke zeigen sowohl auf Krystall- als auf Spaltungsflächen einen sehr lebhaften Glasglanz. An allen Spaltungslamellen, die ich unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte untersuchte, gab sich eine durchaus homogene Krystallinität zu erkennen. Bei einer Umdrehung von 360° zeigte jede dieser Lamellen vier helle und vier dunkle Phasen. — Der Bruch des Prosopit ist uneben, zum Theil muschelig. Die Härte desselben ist zwischen Apatit und Flussspath. Sein specifisches Gewicht wurde bei zwei Versuchen zwischen 2,890 und 2,898, im Mittel also $= 2,894$, gefunden. —

1) Berg- und hüttenmänn. Zeitung loc. cit. und Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 619.

2) Nach Dana.

Bei einer, noch keine Glühhitze erreichenden Temperatur wird er weiß und undurchsichtig, was von chemischer Zersetzung herrührt.

C. Chemische Charakteristik.

In einem Glaskolben erhitzt, erleidet der Prosopit die eben angegebene Veränderung, wobei er zuerst Wasser und dann Fluorkiesel entweichen läßt. Von dem Entweichen des letzteren überzeugt man sich besonders beim Glühen des Prosopit in einem bedeckten Platintiegel über dem Spiritus-Gebläse. In der Platinzange vor dem Löthrohre ist ein Splitter des Minerals nur zum beginnenden Schmelzen zu bringen, auch in der Weißgluth sintert er nur zusammen. Diese gesinterte Masse enthält kein Wasser und kein Fluorsilicium mehr, wohl aber noch eine beträchtliche Menge Fluor. Weder durch erhitzte Salzsäure oder Salpetersäure noch durch Kochen mit kaustischer Kalilauge wird der Prosopit vollkommen zersetzt, dagegen durch kochende Schwefelsäure und durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali. Doch auch bei den beiden letzteren Aufschließungsarten kann leicht ein Theil des Minerals unzersetzt bleiben, wenn es nicht sehr fein gepulvert und mit dem Aufschließungsmittel innig gemengt wurde. Bei einer quantitativen Analyse des Prosopit ist dieß sehr zu berücksichtigen, indem dadurch Veranlassung zu mancherlei Irrthümern gegeben werden kann.

In der zur Trockne eingedampften, darauf mit Salzsäure befeuchteten und in Wasser vollkommen gelösten Masse des mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Prosopit findet man nur zwei Hauptbestandtheile: Thonerde und Kalkerde, und außerdem geringe Mengen von Eisenoxyd, Manganoxydul, Talkerde und Kali.

Quantitative Zusammensetzung. Die quantitativ zu bestimmenden Bestandtheile des Prosopit sind, nach dem Vorhergehenden, im Ganzen folgende:

- 1) Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Talkerde, Kali;

- 2) Wasser;
- 3) Fluorkiesel;
- 4) Fluor.

Dieselben wurden hier in vier Abtheilungen ausgeführt, weil jede derselben eine besondere Bestimmung erfordert.

Zur Bestimmung von Thonerde, Kalkerde u. s. w. wurde bei 100° C. getrockneter Prosopit ein Mal mit saurem schwefelsaurem Kali und das andere Mal mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Der Gang der Analyse war übrigens der gewöhnliche, nur wurden Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Magnesia durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron u. s. w.¹⁾ getrennt. Bei der mit saurem schwefelsaurem Kali angestellten Analyse mißglückte die Bestimmung der Kalkerde, weil das Eindampfen der letzten ammoniakalischen Flüssigkeit (die noch kleine Mengen von Thonerde und Kalkerde enthielt) in Bechergläsern geschah, welche davon angegriffen wurden, wodurch sich die Menge der Kalkerde vermehrte. Bei der anderen Analyse geschah das Eindampfen dieser Flüssigkeit in einer Platinschale. Die Ergebnisse beider Analysen waren folgende:

	1.	2.
Thonerde	42,49	42,87
Kalkerde	22,98	
Eisenoxyd	Spur	1,05 manganhaltiges Eisenoxyd
Manganoxydul	0,31	
Magnesia	0,25	0,25
Kali	0,15	

Die größere Menge des Eisenoxyd in der zweiten Analyse rührt von etwas beigemengtem Eisenglanz her, der dem Prosopit häufig in mikroskopisch kleinen Partikeln beigemengt ist. Der Prosopit zur Analyse 1 bestand aus vollkommen reinen wasserhellen Stücken und es wurde hier die größte Sorgfalt auf die genaue Bestimmung der betreffenden Bestandtheile verwendet. Das Mittel beider

1) Erdmann's Journal für prakt. Chemie, Bd. 64, S. 378.

Thonerdebestimmungen ist = 42,68. Wir können also das Resultat dieser Untersuchungen annehmen wie folgt:

		Sauerstoff.	
Thonerde	42,68	19,95	
Kalkerde	22,98	6,56	
Eisenoxyd	Spur		
Manganoxydul	0,31	0,09	} 6,75
Magnesia	0,25	0,07	
Kali	0,15	0,03	

Der dritte Theil des Sauerstoffs der Thonerde ist = 6,65, also so gut wie völlig gleich dem Sauerstoff der Basen R.

Zur Bestimmung des Wassers wurden zweierlei Versuche angestellt. Die eine Art derselben bestand in dem allmählichen Erhitzen des bei 100° C. getrockneten Proso-pit bis zu einer noch keine Glühhitze erreichenden Temperatur. Er wurde hierbei wiederholt gewogen, bis er bei abermaliger Temperatursteigerung keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Unter solchen Umständen entweicht kein Fluorkiesel, sondern nur Wasser. Die andere Bestimmungsart wurde, auf bekannte Art, durch inniges Mergen mit Bleioxyd und Erhitzen dieses noch mit einer Schicht von Bleioxyd bedeckten Gemenges ausgeführt. Es wurden auf solche Weise gefunden:

15,95	Wasser	} durch Erhitzen für sich.
15,42	„	
15,50	„	
15,50	„	durch Erhitzen mit Bleioxyd.

Beim ersten Versuche erreichte die Temperatur fast dunkle Rothglühhitze, wodurch etwas Fluorkiesel entwich. Mithin ist der Wassergehalt wohl auf 15,50 zu setzen, entsprechend 13,78 Sauerstoff, also nahe das Doppelte des Sauerstoffs der Basen R = $2 \times 6,75 = 13,50$.

Der Gehalt an Fluorkiesel wurde auf indirectem Wege, durch Bestimmung des gesammten Gewichtsverlustes beim Glühen und Subtraction des Wassergehaltes, ermittelt. Es wurden bei drei Versuchen gefunden:

24,46	Gewichtsverlust, entsprechend	8,96	Fluorkiesel,
24,20	„	8,70	„
24,42	„	8,92	„

Am richtigsten erscheint es wohl, den Fluorkieselgehalt nicht unter 8,96 zu setzen. Diefs entspricht 5,26 Kieselerde mit einem Sauerstoffgehalt von 2,73, was etwa ein Siebentel des Sauerstoffs der Thonerde beträgt.

An der, selbst nur annähernden Bestimmung des Fluorgehaltes, welchen die geglühte, vom Fluorkiesel befreite Masse des Prosopit besitzt, scheiterten alle Bemühungen. Es konnte vorausgesetzt werden, daß dieser Fluorgehalt sich durch starkes Glühen des Prosopit mit Kieselerde würde bestimmen lassen, indem anzunehmen war, daß hierdurch das sämtliche Fluor als Fluorkiesel entweichen würde. Bei drei solchen Versuchen wurden folgende, auf die angewandte Menge des Prosopit bezogene Gewichtsverluste (von Wasser und Fluorkiesel) erhalten.

24,48	Gewichtsverlust,
25,67	„
27,15	„

Beim ersten dieser Versuche, welcher bei Gelbglühhitze (über einer Plattner'schen Spinne) ausgeführt wurde, war also der Gewichtsverlust ganz derselbe, wie er ohne Beimengung von Kieselerde, durch Glühen des Prosopit für sich erhalten worden war. Die beiden anderen Versuche geschahen bei stärkster Weisgluth in einem Sefström'schen Gebläseofen, der letzte unter Anwendung eines großen Uebermaasses von Kieselerde, fast das Vierfache des angewendeten Prosopit betragend. In allen drei Fällen wurden dadurch vollkommen geschmolzene Massen erhalten, die aber sämtlich noch einen beträchtlichen Fluorgehalt zeigten. Silicate und Fluormetalle waren hier also zusammengeschmolzen, ohne sich gegenseitig zu zersetzen. Es wurde nun die Fluorbestimmung auf eine andere Weise versucht. Geglühter Prosopit wurde mit der $3\frac{1}{2}$ fachen Menge kohlen sauren Natrons geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser und etwas zugesetztem kaustischem

Kali behandelt, wodurch sich sämmtliche Thonerde löste und ein Rückstand blieb, welcher kohlensaure Kalkerde und Fluoraluminium-Natrium enthielt. Letztere beide konnten durch Essigsäure annähernd getrennt werden, allein ein anderer Theil des Fluoraluminium-Natriums war mit der Thonerde aufgelöst worden und widerstand allen näheren Bestimmungsversuchen. So blieb mithin nichts anderes übrig, als den Fluorgehalt aus dem Verluste bestimmen. Auf directem Wege wurden folgende Bestandtheile bestimmt:

		Sauerstoff.
Thonerde	42,68	19,95
Kalkerde	22,98	
Eisenoxyd	Spur	6,75
Manganoxydul	0,31	
Magnesia	0,25	
Fluorkiesel	8,96	
Wasser	15,50	
	90,68	

Die fehlenden 9,32 Proc. müssen dadurch ergänzt werden, daß eine gewisse Menge Sauerstoff durch Fluor vertreten wird. Wird das Atomgewicht des Sauerstoffs = 1 gesetzt, so ist das des F = 2,354, die Differenz zwischen beiden also gleich 1,354. Dividirt man mit dieser Differenz jene 9,32 Proc., so erhält man die Menge des durch Fluor vertretenen Sauerstoffs. Es ergiebt sich dieselbe gleich 6,88. Es sind also 6,88 Proc. Sauerstoff durch Fluor vertreten, d. h. nahe eben so viel Sauerstoff wie der Sauerstoff der Kalkerde beträgt. Bringt man die durch die Analyse gefundene gesammte Menge der Kalkerde als Fluorcalcium in Rechnung, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung des Prosopit:

Thonerde	42,68
Fluorkiesel	8,96
Fluorcalcium	31,87
Eisenoxyd	Spur
Manganoxydul	0,31
Magnesia	0,25
Wasser	15,50
	99,57

Es ist kaum nöthig zu bemerken, daß nicht die ganze Menge des von uns eben berechneten Fluor an Calcium gebunden seyn kann, sondern daß es offenbar in einem Fluoraluminium-Calcium auftreten muß. Einstweilen kam es aber nur auf die procentischen Mengen der Bestandtheile an.

Die vorstehenden quantitativ-analytischen Bestimmungen wurden theils von mir, theils von meinem Assistenten, Hrn. Robert Richter, ausgeführt. Den dazu verwendeten Prosopit verdanke ich größtentheils der Güte des Hrn. Zschau in Dresden.

Stöchiometrische Constitution. Aus den oben angegebenen Sauerstoff-Verhältnissen ergibt sich, daß der Prosopit zusammengesetzt betrachtet werden kann aus:

- 1 Atom Thonerde,
- 1 Atom Fluorcalcium,
- 2 Atomen Wasser,
- $\frac{1}{7}$ Atom Fluorkiesel.

So einfach die drei ersten dieser Atom-Verhältnisse sind, so ungewöhnlich und unwahrscheinlich ist das letztere. Diefs rührt jedenfalls, zum Theil wenigstens, von einer mangelhaften Bestimmung des Fluorkiesels her. Beim Glühen des Prosopit bedeckt sich nämlich der Tiegel stellenweise mit Kieselerde, welche von zersetztem Fluorkiesel herrührt. Diese Kieselerde wurde nun zwar stets möglichst entfernt, allein vollkommen liefs sich diels niemals erreichen. Da nun zugleich die angewendeten Mengen des Prosopit nur gering waren, so konnte leicht ein nicht unerheblicher Fehler entstehen. Jedenfalls ist also die Menge des Fluorkiesels *größer* als $\frac{1}{7}$ Atom. Nehmen wir $\frac{1}{6}$ Atom an¹⁾, und multipliciren wir zugleich sämtliche Atommengen mit 6, so wird die Zusammensetzung:

1) Von einer Correction, die hierdurch die Menge des Fluorcalciums erleiden muß, wird im *Nachtrage* die Rede seyn.

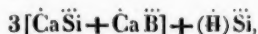
		in Procenten:
6 Atome $\ddot{\text{Al}}$	} entsprechend	42,33 Thonerde,
1 Atom SiF^3		10,81 Fluorkiesel,
6 Atome CaF		32,02 Fluorcalcium,
12 Atome H		14,84 Wasser,
		<u>100.00.</u>

Unmöglich kann nun, wie schon oben bemerkt, sämtliches Fluor — unseres Fluorcalciums — an Calcium gebunden seyn. Es bleibt hier nichts übrig, als die Hälfte desselben mit Aluminium und die Hälfte mit Calcium verbunden anzunehmen. Dadurch erhält man eine Zusammensetzung von:

5 Atomen $\ddot{\text{Al}}$	} = 7 Atome elektro-negative Substanz,
1 Atom AlF^3	
1 Atom SiF^3	
3 Atomen $\ddot{\text{Ca}}$	} = 6 Atome fixe Base,
3 Atomen CaF	
12 Atomen H	

welche also mit der zuvor angegebenen identisch ist, nur dafs eine andere Vertheilung des Fluors darin stattfindet.

Bei dem Versuche, aus diesen Atomverhältnissen eine chemische Formel für den Prosopit abzuleiten, mufs man dem Umstande Rechnung tragen, dafs die Krystallform desselben mit der des Datolith verwandt ist, dafs also möglicherweise eine ähnliche verwandtschaftliche Beziehung zwischen den chemischen Formeln beider Mineralien stattfindet. Die Formel des Datolith — nach einer Auffassung, auf welche ich durch die Gesetze des polymeren Isomorphismus geleitet wurde ¹⁾ und wie sie neuerlich auch von G. Rose ²⁾ angenommen worden ist — kann am naturgemäfsesten geschrieben werden



1) Pogg Annalen Bd. 68, S. 354. Ferner in Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie, Bd. 3, S. 179 bis 181.

2) Dessen krystallo-chemisches Mineralsystem, S. 42.

wobei (\dot{H}) die Bedeutung von $3\dot{H}$ hat, nämlich von 1 Atom basischem Wasser, wie solches 1 Atom Mg, Ca u. s. w. vertritt. In dieser Formel sind 4 Atome Kieselerde, 3 Atome Borsäure, 6 Atome Kalkerde und 1 Atom basisches Wasser enthalten, oder, allgemein ausgedrückt:

7 Atome elektro-negative Substanz,

6 Atome fixe Base,

1 Atom basisches Wasser = (\dot{H}).

Beim Prosopit fanden wir so eben ein ganz ähnliches Verhältniß, welches noch an Aehnlichkeit gewinnt, wenn wir 3 Atome seines Wassergehaltes als basisches Wasser in Ansatz bringen. Wir erhalten dann für den Prosopit:

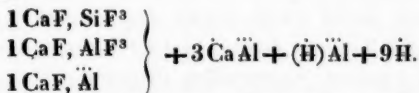
7 Atome elektro-negative Substanz,

6 Atome fixe Base,

1 Atom basisches Wasser = (\dot{H}),

9 Atome Wasser.

Ordnen wir daher die Bestandtheile des Prosopits auf analoge Art zu einer Formel wie die des Datoliths, so ergibt sich:



Anmerkung. In Betreff der Formel des Prosopits sehe man ferner den dieser Abhandlung beigefügten *Nachtrag*.

Eben so wie die chemische Constitution des Datoliths sich durch das Symbol



— in welchem R die elektro-positiven und $\ddot{\text{A}}$ die elektro-negativen Bestandtheile repräsentirt — kann auch die chemische Constitution des Prosopits durch ein ähnliches Symbol



ausgedrückt werden, doch mit dem Unterschiede, daß hier ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor vertreten wird. Da nun der Schwerspath, $\text{Ba } \ddot{\text{S}}$, direct zu dem Symbol



hinführt, so ist in diesen Aehnlichkeiten der chemischen Constitution wohl der Grund zu den verwandten Krystallformen des Prosopit, Datolith und Schwerspath zu suchen. Dafs auch der Herderit (Ca , Al , P , F) eine verwandte Krystallform besitzt, gründet sich vielleicht auf eine Homöomorphie gewisser phosphorsaurer Salze und Fluorverbindungen ¹⁾. Dem hier beschriebenen Prosopit (von Altenberg) ist, hinsichtlich der Krystallform, ein Mineral sehr ähnlich, welches zu Schlackenwalde als Pseudomorphose (sogenannter »Pseudo-Apatit«) vorkommt. Ich habe früher gezeigt ²⁾, dafs die Bestandtheile desselben wahrscheinlich Ca , Fe , Al , P , F gewesen seyn mögen.

II. Prosopit im veränderten Zustande. (Pseudomorphosen nach Prosopit.)

Der Prosopit wird, unter vollkommener Beibehaltung seiner äufseren Gestalt, in zwei ganz verschiedene Substanzen umgewandelt angetroffen; in *Kaolin* und in *Flufsspath*.

Kaolin nach Prosopit. Diese Pseudomorphose ist es, welche früher für »Speckstein nach Schwerspath« gehalten wurde. Sie bildet Afterkrystalle von weifser, gelblicher, röthlicher bis brauner Farbe, welche mitunter noch einen Kern von frischem, wasserhellen Prosopit enthalten. Dieser Kaolin, zuweilen zu krystallinischen Blättchen ausgebildet, hat ganz die normale chemische Zusammensetzung, $3\text{AlSi} + (\text{H})\text{Si} + 3\text{H}$, eines gewöhnlichen Kaolins ³⁾.

Flufsspath nach Prosopit. Seltener als zu Kaolin findet man Prosopitkrystalle vollkommen in Flufsspath umgewandelt. Der Flufsspath pflegt von lichtgrüner oder violetter Farbe zu seyn, ganz wie er auf der Altenberger Lagerstätte zu selbstständigen Krystallen entwickelt vorkommt. Größere Afterkrystalle dieser Art (bis fast zu 1 Zoll Länge) bestehen aus einem körnigen, aber dichten Aggregate kleiner Flufsspath-Individuen. Man findet aber zuweilen kleine

1) Berg- und hüttenmänn. Zeitung, 1855, S. 24.

2) Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 612 bis 623.

3) Ebendasselbst, Bd. XC, S. 320.

Afterkrystalle, in welchen sich nur ein einziges Flussspath-Individuum — natürlich unter dem Zwange der äusseren Prosopitform — angesiedelt hat, ohne dass die Spaltungsrichtungen des Flussspaths hierbei in einem gesetzmässigen Zusammenhange mit der Krystallform des verdrängten Prosopit stehen. Diese Afterkrystalle sind es besonders, welche mitunter durch das Reflexions-Goniometer messbar sind. Es sind dieselben, welche — wie oben angeführt — Brush untersucht hat und irrthümlich für das Mineral gehalten zu haben scheint, welches ich Prosopit genannt habe.

Endlich kommt der Prosopit auch zu Afterkrystallen umgewandelt vor, welche aus einem *Gemenge von Kaolin und Flussspath* bestehen. Letzterer findet sich dann gewöhnlich an den inneren Wandflächen des verdrängten Prosopitkrystalls in einzelnen Gruppen krystallisirt, zum Theil auch in isolirten kleinen Krystallen in der Masse des Kaolin eingebettet. Auch diese Krystalle hatte Brush bei seinen erwähnten Untersuchungen unter Händen.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass alle diese Aftergebilde gewöhnliche *Verdrängungs-Pseudomorphosen* sind. Der Kaolin spielt als verdrängende Substanz eine grosse Rolle im Altenberger Stockwerk und auf einigen verwandten Lagerstätten (Zinnwald, Graupen u. a.). Er verdrängt Prosopit, Flussspath, Quarz, Quarzporphyr; und bildet Massen, welche man für Speckstein, Talk, Steinmark u. s. w. gehalten hat. Bei fortgesetzter genauerer Nachforschung dürfte sich das Feld des Kaolin noch sehr erweitern. Diese in verhältnissmässig alter Zeit vor sich gegangene Kaolinisation war nicht — wie die gegenwärtige — eine Folge atmosphärischer Einflüsse, sondern stand wohl im Zusammenhange mit ehemaliger, jetzt erloschener Quellenthätigkeit.

III. Vorkommen und Mineralbegleitung des unveränderten Prosopit.

Bereits in den geschichtlichen Vorbemerkungen ist mehrfach die Rede von der Mineralbegleitung des Prosopit ge-

wesen. Gewöhnlich sind die Krystalle desselben auf Quarzporphyr oder Quarzit aufgewachsen und mit blättrigem, strahlig-blättrigem oder körnigem Eisenglanz überwachsen. In der Regel werden sie von grünem oder violettem Flusspath, mitunter auch von Spatheisenstein begleitet, welche Mineralien dasselbe Bildungsalter wie der Prosopit zu haben scheinen. Die Flusspathkrystalle sind oft ganz in derselben Weise mit Eisenglanz überwachsen wie die des Prosopit. Dagegen ist der in den Afterkrystallen des letzteren auftretende Flusspath von einer anderen, natürlich jüngeren, Bildungsepoche. Den schönsten und frischesten Prosopit habe ich in Stufen angetroffen, welche zugleich Spatheisenstein enthalten. Ueber das Vorkommen des Prosopit *in situ* habe ich nichts zu ermitteln vermocht. Alle Exemplare dieses Minerals, welche mir bekannt geworden sind, rühren theils aus älteren Sammlungen her, theils wurden sie in neuerer Zeit auf den Altenberger Halden gefunden.

Nachtrag.

Der vorstehende Aufsatz war bereits niedergeschrieben, als mich die darin ausgesprochene Wahrscheinlichkeit eines nicht ganz richtig bestimmten Fluorkieselgehalts im Prosopit noch zu folgendem Versuche veranlafte. Eine bei 100° C. getrocknete, abgewogene Menge des Minerals wurde in einem mit vorzüglichen Kohks (von Zwickau) gefeuerten Sefström'schen Gebläseofen während mehr als einer halben Stunde einer lebhaften Weißgluth ausgesetzt. Hierdurch erlitt der Prosopit einen Gewichtsverlust von 26,21 Proc. Diefs entspricht, nach Abzug von 15,50 Wasser, einem Fluorkieselgehalt von 10,71 Proc., also fast genau wie wir früher annahmen (10,81). Dafs bei den drei früheren Versuchen nur gegen 9 Proc. gefunden wurden, rührt von der dabei angewendeten, zu niederen Temperatur (Gelbgluth) her. Da nun ein solcher gröfserer Fluorkieselgehalt feststeht, so gestaltet sich die procentische Zu-

sammensetzung und chemische Constitution des Prosopit folgendermaßen.

Es wurden durch die Analyse gefunden, in Procenten ausgedrückt:

		Sauerstoff.
Thonerde	42,68	19,95
Kalkerde	22,98	6,75
Manganoxydul	0,31	
Magnesia	0,25	
Fluorkiesel	10,71	
Wasser	15,50	
	92,43.	

Aus den an 100 mangelnden 7,57 Proc. ergibt sich, daß $\frac{7,57}{1,354} = 5,60$ Proc. Sauerstoff durch Fluor vertreten seyn müssen. Diefs ist gerade $\frac{5}{6}$ des Sauerstoffs der Kalkerde, denn $\frac{5}{6} \times 6,75$ ist $= 5,63$, so daß die atomistische Zusammensetzung des Prosopit angenommen werden kann zu:

6 Atomen Thonerde $= 6\ddot{\text{Al}}$

1 Atom Fluorkiesel $= \text{Si F}^3$

5 Atomen Fluorcalcium $= 5 \text{Ca F}$

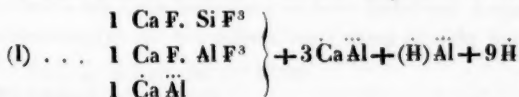
1 Atom Kalkerde $= \ddot{\text{Ca}}$

12 Atomen Wasser $= 12 \text{H}$

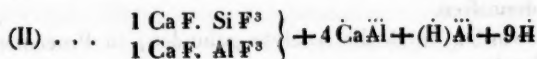
oder, wenn der Fluorgehalt naturgemäßer vertheilt wird



Dieses Atomverhältniß führt zu folgender Formel



die man schreiben kann:



in welcher Form sie aber die Aehnlichkeit mit der Dato-
lithformel weniger durchblicken läßt.

Der nach dem Atomverhältnisse (N), also nach den For-
meln (I) oder (II) zusammengesetzte Prosopit

	sollte bei der Analyse gegeben, in Procenten:	hat bei der Analyse gegeben, in Procenten:
Thonerde	42,97	42,68
Kalkerde	23,43	23,57 ¹⁾
Fluorkiesel	10,98	10,71
Wasser	15,07	15,50
(Differenz zwischen Sauer- stoff und Fluor) Verlust	92,45	92,46
	7,55	7,54
	100,00.	100,00.

Die vollkommene Genauigkeit des Atomverhältnisses (N)
und der daraus sich ergebenden Formeln (I) und (II) ist
somit erwiesen.

1) Mit Einschluß der kleinen Mengen von Mn und Mg.

IV. Ueber die Aequivalentgewichte des Nickels und Kobalts; von R. Schneider.

Nach einer Angabe von Berzelius ¹⁾ aus dem Jahre 1818 hat Rothoff gefunden, daß im Nickeloxydul auf 100 Theile Metall 27,255 Theile Sauerstoff enthalten sind. Es gaben nämlich 1,88 Theile Nickeloxydul, durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Trockne in Chlornickel verwandelt, bei der Fällung des darin enthaltenen Chlors durch Silberlösung 7,182 Theile Chlorsilber. Aus diesen Daten wurde von Berzelius das Aequivalentgewicht des Nickels zu 369,333 ($= 29,55$ für $H=1$) berechnet.

Aus einem ganz ähnlichen Versuche von Rothoff, wobei 269,2 Theile Kobaltoxydul 1029,9 Theile Chlorsilber gaben, wurde das Aequivalentgewicht des Kobalts zu 368,65 ($= 29,49$ für $H=1$) hergeleitet.

Berzelius ²⁾ hat an die nahe Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen die Vermuthung geknüpft, daß die geringe Abweichung derselben von einander vielleicht nur auf einem Beobachtungsfehler beruhe und daß also zwischen den Aequivalenten des Nickels und Kobalts ein Unterschied in Wirklichkeit nicht stattfinde. Bei dieser Vermuthung ist es bis jetzt geblieben, ohne daß dieselbe jemals eine Bestätigung oder Widerlegung erfahren hätte. — Es erscheint dieß um so auffallender, als die Methode, nach der jene Aequivalente bestimmt worden sind, nicht eben eine zuverlässige genannt werden kann. Zwar ist häufiger die Ansicht geltend gemacht worden, daß bei der großen Genauigkeit, mit der das Chlor unter der Form von Chlorsilber bestimmt werden kann, die Zusammensetzung der Chloride als eine besonders sichere Basis für Aequivalentbestimmungen zu betrachten sey; diese Ansicht hat indess,

1) Schweigg. Journal, Bd. 22, S. 329.

2) Lehrbuch Bd. II, S. 675.

wie mir scheint, gegründete Bedenken gegen sich. Dafs die Chlorbestimmung einen hohen Grad von Schärfe und Genauigkeit zuläfst, steht unbezweifelt fest; dagegen ist die Darstellung chemisch reiner, genau nach den Erfordernissen der Theorie zusammengesetzter Chloride in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden, die sich trotz aller Vorsicht und Sorgfalt nicht beseitigen lassen. Wie will man mit Sicherheit entscheiden, ob jede Spur freier Säure ausgetrieben ist und ob, wenn dies geschehen, nicht schon eine Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden hat, wozu bekanntlich viele Chloride in höherer Temperatur so sehr geneigt sind? Die Genauigkeit der Chlorbestimmung ist nutzlos, wenn über die Reinheit des Chlorides die geringsten Zweifel übrig bleiben.

Auch die Chloride des Nickels und Kobalts, deren Zusammensetzung Rothoff als Ausgangspunkt für die Aequivalentbestimmung benutzt hat, gehören zu denen, die aus eben angedeuteten Gründen nicht mit der erforderlichen Sicherheit völlig rein erhalten werden können. Schon hieraus ergibt sich, dafs die für die Aequivalente dieser beiden Metalle bisher angenommenen Werthe nicht als ganz zuverlässige zu betrachten sind. Bedenkt man ferner, dafs zu der Zeit, wo Rothoff seine Versuche anstellte, die Methoden zur Darstellung reiner Nickel- und Kobaltpräparate noch sehr unvollkommen waren, so wird eine Revision der beiden betreffenden Aequivalentgewichte nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Was so eben von den Chloriden des Nickels und Kobalts ausgesagt worden ist, gilt auch von anderen binären Verbindungen dieser Metalle, ins Besondere auch von den Oxyden; wenngleich als bestimmte Verbindungen wohl charakterisirt, zeigen dieselben in ihrer Zusammensetzung doch nicht den Grad von Beständigkeit, wie er für den Zweck einer Aequivalentbestimmung erforderlich erscheinen mußte. Es hat sich aus diesem Grunde von den beiden Methoden, die sonst bei Aequivalentbestimmungen mit dem besten Erfolge benutzt zu werden pflegen — Verwandlung eines rei-

nen Metalles in ein Oxyd von bekannter Zusammensetzung, oder Reduction eines solchen mit Wasserstoffgas — in dem vorliegenden Falle keine Anwendung machen lassen.

Wenn ich unter diesen Umständen die Wahl auf die Oxalate des Nickel und Kobaltoxyduls gelenkt habe, so glaube ich damit von den überhaupt möglichen Fällen einen der günstigeren herausgegriffen zu haben. Die Vorzüge dieser Salze bestehen hauptsächlich darin, daß sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und stark verdünnten Säuren mit Sicherheit rein erhalten werden können und daß sich ihr Gehalt an Metall sowohl wie an Kohlenstoff mit großer Schärfe bestimmen läßt.

Ehe ich auf das Detail der Bestimmung selbst eingehe, erscheint es nöthig, über die Darstellung dieser Salze Einiges vor auszuschicken.

I. Oxalsaures Nickeloxydul.

Käufliches Nickel wurde in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst, durch die verdünnte Auflösung 24 Stunden lang ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet und der entstandene Niederschlag (Schwefelkupfer und Schwefelarsenik) abfiltrirt. Das auf ein enges Volumen abgedampfte Filtrat wurde zur Abscheidung des Eisenoxyds mit Ammoniak übersättigt, das ammoniakalische Filtrat mit Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag auf dem Filtrum mit *stark* verdünnter Salzsäure anhaltend ausgewaschen. Der Rückstand (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) wurde durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand in etwas Salzsäure und vielem Wasser aufgelöst und aus dieser Lösung nach dem von H. Rose angegebenen Verfahren durch sorgfältig gewaschenes Chlor und reine kohlen saure Baryterde das Kobalt vollständig abgeschieden. Aus der abfiltrirten Nickellösung wurde durch Zusatz reiner Schwefelsäure die Baryterde ausgefällt und das Filtrat zur Krystallisation abgedampft. Das angeschossene Salz wurde in vielem Wasser gelöst und aus der mit Salzsäure schwach an-

gesäuerten Flüssigkeit durch eine kalt gesättigte Lösung reiner Oxalsäure das oxalsaure Nickeloxydul abgeschieden. Das Salz wurde mit kalem Wasser ausgewaschen und damit, als das Waschwasser schon ganz neutral reagirte und durchaus keine Chlorwasserstoffsäure mehr darin nachgewiesen werden konnte, noch einige Stunden fortgeföhren.

2. Oxalsaures Kobaltoxydul.

Schwarzes Kobaltoxyd, aus einer hiesigen chemischen Fabrik als angeblich reines bezogen, wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung behufs Abscheidung einer kleinen Menge vorhandener Kieselsäure zur staubigen Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt und die Lösung von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt. Aus dieser Lösung wurde das Kobalt zunächst in die Form des salzsauren Roseokobaltiake übergeföhrt, einer Verbindung, die bekanntlich wegen ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure zur Darstellung des reinen Kobalts vortreflich geeignet ist. Das salzsaure Roseokobaltiak wurde durch reines Wasserstoffgas reducirt, das metallische Kobalt in Salzsäure gelöst, zur Krystallisation abgedampft und die Lösung des angeschossenen Salzes mit reinem kohlen-saurem Natron ausgefällt. Das mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschene kohlen-saure Kobaltoxydul wurde darauf mit einem Ueberschufs von wässeriger Oxalsäure anhaltend digerirt und das oxalsaure Kobaltoxydul anfangs durch Decanthiren, später auf dem Filtrum mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen. Das auf diese Weise dargestellte Salz zeigte sich bei der Prüfung ganz rein.

Versucht man, das oxalsaure Kobaltoxydul aus einer verdünnten salz- oder schwefelsauren Lösung unmittelbar durch Zusatz von Oxalsäure abzuscheiden, so werden beim nachherigen Auswaschen des Salzes kleine Mengen von Salz- resp. Schwefelsäure mit grofser Hartnäckigkeit davon zurückgehalten. Bei der Darstellung des entsprechenden Nickelsalzes wurden derartige Schwierigkeiten nicht beobachtet. Ueberhaupt zeigen das oxalsaure Nickel- und Ko-

baltoxydul trotz ihrer analogen Zusammensetzung in ihren Eigenschaften, ganz abgesehen von der verschiedenen Farbe, mancherlei Abweichungen. Das Kobaltsalz stellt nach dem Trocknen ein lockeres, wolliges Pulver dar, das beim Reiben wie Schwefel elektrisch wird und sich wie dieser an die Wände und das Pistill des Mörsers anhängt. Unter dem Mikroskop erscheint es als ein Haufwerk kleiner verfilzter Nadeln. Dagegen ist das trockne Nickelsalz ein sandiges, unter dem Mikroskop krystallinisch-körnig erscheinendes Pulver.

Auch hinsichtlich ihres Wassergehaltes kommen die beiden Salze nicht ganz überein. Das Nickelsalz enthält, einige Zeit im Wasserbade (in offenen Schalen) getrocknet, fast volle 3 Aequivalente Wasser, also im lufttrocknen Zustande gewiß nicht weniger; das Kobaltsalz, gleich lange auf dieselbe Weise behandelt, enthält nur etwa 2 Aequivalente Wasser. Es ist hiernach eine Angabe von Döbereiner ¹⁾, worin den beiden Salzen im lufttrocknen Zustande 2 Aequivalente Wasser zugeschrieben werden, zu berichtigen. Längere Zeit im trocknen Luftstrome bis 100° erwärmt, enthalten beide Salze fast genau 2 Aequivalente Wasser. Ich habe nicht ermittelt, ob dieselben, ohne theilweise Zersetzung zu erfahren, bei höherer Temperatur von Wasser völlig befreit werden können. Nach dem weiter unten mitgetheilten Verhalten derselben bei der Zersetzung ist mir dieß nur für das Kobaltsalz wahrscheinlich.

Da die neutralen oxalsauren Salze auf 2 Aequivalente Kohlenstoff 1 Aequivalent Metall enthalten, so läßt sich aus dem Gewichtsverhältniß zwischen dem Kohlenstoff und Metallgehalte derselben das Aequivalent der darin enthaltenen Metalle einfach herleiten und zwar mit um so größerer Sicherheit, als das Aequivalent des Kohlenstoffs, auf das die gesuchten Zahlen sich hierbei stützen, genau bekannt ist. *Lediglich auf die Feststellung dieses Gewichtsverhältnisses* sind die nachfolgenden Bestimmungen gerichtet gewesen. Es war für diesen Zweck durchaus nicht

1) Schweigg. Journal Bd. 28, S. 160.

erforderlich, die Salze auf einen bestimmten Trockenheitsgrad zu bringen; sie wurden nach längerem Verweilen im Wasserbade unmittelbar zu den Bestimmungen verwendet. Dagegen wurde stets Sorge dafür getragen, daß die zu je einer Kohlenstoff- und Metallbestimmung benutzten Mengen der Salze sich auf genau demselben Trockenheitsgrade befanden.

Die hier angedeutete Methode der Aequivalentbestimmung hat, wie man sieht, zu ihrer unbedingten Voraussetzung die völlige Neutralität der dabei angewandten Salze. Es bedarf wohl kaum noch besonderer Beweise dafür, daß die nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellten Salze sich wirklich im neutralen Zustande befunden haben. Basisch können sie nicht wohl gewesen seyn; abgesehen von der vorwaltenden Neigung der Oxalsäure, saure Salze zu bilden, widerspricht dem der Umstand, daß sie aus stark sauren Flüssigkeiten und bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses von Oxalsäure abgeschieden wurden. Eben so wenig können sie sauer gewesen seyn. Schon die Eigenschaft derselben, sich in Wasser fast gar nicht zu lösen, verträgt sich nicht mit dem Verhalten saurer oxalsaurer Salze, die fast sämmtlich und zwar in ziemlich starkem Verhältniß in Wasser löslich sind. Dazu kommt als fernerer Beweis, daß selbst bei sehr lange fortgesetztem Auswaschen das abfließende Wasser vollkommen neutral reagirte und daß die Salze selbst, im feuchten Zustande auf Lackmuspapier gelegt, dieses ganz unverändert ließen.

Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Metallgehaltes ist nun auf folgende Weise ausgeführt worden.

1. Die Kohlenstoffbestimmung.

Es wird allgemein angenommen, daß die Oxalate des Nickel- und Kobaltoxyduls (auch im lufttrocknen, d. h. im wasserhaltigen Zustande) beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen geradeauf zerfallen in Kohlensäure und Metall. ($\text{MO}, \text{C}_2\text{O}_3 = \text{M} + 2\text{CO}_2$). Diefes ist wenigstens für das Nickelsalz nicht richtig. In der Hauptsache verläuft die

Zersetzung dieses Salzes allerdings nach der vorstehenden Gleichung; ein kleiner Theil des Kohlenstoffs wird indess von dem Wasser in Action gezogen und entweicht unter der Form von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man das bei der Zersetzung sich entwickelnde Gas über Kalilösung aufängt: ein Theil desselben bleibt unabsorbirt und verbrennt im Gemisch mit Sauerstoff unter Verpuffung zu Kohlensäure und Wasser. Auch dann, wenn die Zersetzung des Salzes in einem langsamen Strome von atmosphärischer Luft bewirkt wird, treten dieselben gasförmigen Producte auf. Die Menge des Kohlenstoffs, die hierbei die Form der Kohlensäure verläßt, ist wie gesagt nur unbedeutend, — sie beträgt im Mittel aus mehreren Beobachtungen nur etwa $\frac{1}{150}$ von dem ganzen Kohlenstoffgehalte des oxalsauren Nickeloxyduls. Nichtsdestoweniger würde die Kohlenstoffbestimmung, wollte man dieselbe unter den gewöhnlichen Voraussetzungen (etwa durch bloßes Erhitzen des Salzes bei Luftabschluß und Auffangen der entweichenden Kohlensäure) ausführen, von einem empfindlichen Fehler getroffen werden.

Bei dem Kobaltsalze verhält sich dies anders, wenigstens wird, wenn man das Salz im langsamen Luftstrome zersetzt, nur Kohlensäure ausgegeben. Es hängt dies wohl damit zusammen, daß dies Salz, wie es scheint, sein Wasser vollständig verliert, ehe die eigentliche Zersetzung beginnt.

Um mit Sicherheit jedem Verluste an Kohlenstoff zu begegnen, wurde die Bestimmung desselben (nur einen Fall ausgenommen) nach Art der organischen Elementar-Analyse ausgeführt, unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaßregeln, die bei derartigen Arbeiten ein genaues Resultat zu sichern pflegen.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd fand in einem langsamen Strome von atmosphärischer Luft statt, die von Kohlensäure völlig befreit worden war. Das zur Aufnahme des Wassers dienende Chlorcalcium war mit Salmiak ge-

schmolzen; die damit gefüllte Röhre zeigte, nachdem eine halbe Stunde lang trockene Kohlensäure hindurchgeleitet worden war, nach der Verdrängung dieser durch atmosphärische Luft, keine Gewichtszunahme. Das Chlorcalcium besaß demnach nicht das Vermögen, Kohlensäure zu absorbiren. Das während der Verbrennung gebildete Wasser wurde vollständig in das Chlorcalcium hineingetrieben, um einer Absorption von Kohlensäure durch dasselbe vorzubeugen. — Bei der Wägung des Kaliapparates wurde stets ein eben solcher von gleicher Größe als Gegengewicht angebracht, um den hygroskopischen Fehler der Oberfläche zu compensiren. Eben so wurde für die dem Kaliapparate während der Verbrennung angefügte Kaliröhre ein entsprechendes Gegengewicht angebracht.

2. Die Metallbestimmung.

Die meisten oxalsauen Salze mit metallischer Basis hinterlassen bekanntlich bei der Zersetzung unter Luftabschluß ein kohlehaltiges Metall. Selbst wenn die Zersetzung unter Luftzutritt bewirkt wird, enthält der theilweise oxydirte Rückstand gewöhnlich etwas Kohlenstoff, der bei der nachherigen Reduction mit Wasserstoffgas nicht völlig entfernt werden kann. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist bei der Metallbestimmung in folgender Weise verfahren worden.

Die Zersetzung der Salze wurde in einer Kugelhöhre (mit unter die Axe der Schenkel versenkter Kugel) bewirkt, während ein langsamer Strom von trockener atmosphärischer Luft hindurchgeleitet wurde. Um hierbei einem möglichen Verluste durch Verstäuben kleiner Mengen der Salze vorzubeugen, wurde der abziehende Schenkel der Reductionsröhre auf einer Strecke von 4 bis 5 Zoll mit ausgeglühten Asbestfäden, zu kleinen Püschchen zusammengeballt, angefüllt; es entsprach diese Vorkehrung ihrem Zwecke vollkommen, während sie der Kohlensäure und den Wasserdämpfen ungehinderten Durchgang gestattete. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurde der Rückstand in

einem Strome von reinem trockenem Sauerstoffgas erhitzt, bis kein Erglühen mehr stattfand und so mit Sicherheit jede Spur von Kohlenstoff verbrannt. Das erhaltene Oxyd wurde darauf durch sorgfältig gereinigtes Wasserstoffgas bei möglichst niedriger Temperatur reducirt, zuletzt aber die Hitze soweit gesteigert, daß das Metall oberflächlich zusammensinterte. Nickel und Kobalt, sind sie einmal einer so hohen Temperatur ausgesetzt worden, haben das Vermögen, bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff zu absorbiren, vollständig verloren, — sie erfahren, wie sich in mehreren Versuchen zeigte, selbst bei längerer Berührung mit atmosphärischer Luft, keine Gewichtszunahme. Es konnte also nach beendigter Reduction und nach dem völligen Erkalten des Apparates das Wasserstoffgas behufs der Wägung ohne Bedenken durch atmosphärische Luft verdrängt werden. — Auch hier wurde bei den Wägungen eine Reductionsröhre von der Größe der zum Versuche benutzten als Gegengewicht angebracht.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind folgende:

A. Nickel-Aequivalent.

I^{ter} Versuch.

- a) 1,1945 Grm. oxalsaures Nickeloxydul gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd
 0,528 Grm. CO_2 = 0,144 Grm. = 12,055 Proc. C.
 b) 3,208 Grm. des Salzes gaben
 bei der Reduction
 0,93375 Grm. = 29,107 Proc. Ni.
 Aequivalent = 28,974.

II^{ter} Versuch.

- a) 2,5555 Grm. gaben:
 1,12625 Grm. CO_2 = 0,30716 Grm. = 12,022 Proc. C.
 b) 5,187 Grm. gaben:
 1,5085 Grm. = 29,082 Proc. Ni.
 Aequivalent = 29,028.

III^{ter} Versuch.

- a) 3,199 Grm. gaben:
 1,408 Grm. $\text{CO}_2 = 0,384 \text{ Grm.} = 12,004 \text{ Proc. C.}$
- b) 7,4465 Grm. gaben:
 2,164 Grm. = 29,066 Proc. Ni.
 Aequivalent = 29,056.

IV^{ter} Versuch.

- a) 5,020 Grm. oxalsaures Nickeloxydul einer anderen Darstellung gaben
 2,214 Grm. $\text{CO}_2 = 0,60382 \text{ Grm.} = 12,016 \text{ Proc. C.}$
- b) 9,977 Grm. desselben Salzes gaben:
 2,9015 Grm. = 29,082 Proc. Ni.
 Aequivalent = 29,043.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate in übersichtlicher Zusammenstellung:

No. des Versuches.	Angewandte Mengen.	Nickelgehalt in Proc.	Kohlenstoffgehalt in Proc.	Aequivalent von Ni.
I.	{ 1,1945 Grm.	—	12,055	} 28,974
	{ 3,208 »	29,107	—	
II.	{ 2,5555 Grm.	—	12,022	} 29,028
	{ 5,187 »	29,082	—	
III.	{ 3,199 Grm.	—	12,004	} 29,056
	{ 7,4465 »	29,066	—	
IV.	{ 5,020 Grm.	—	12,016	} 29,043
	{ 9,977 »	29,082	—	
Mittel:				29,025

Das Mittel dieser 4 Bestimmungen giebt also das Aequivalentgewicht des Nickels zu 29,025 (oder zu 362,8 für $\text{O} = 100$.)

Das zu den Versuchen I, II und III benutzte Präparat war aus einer *schwachsauen* Nickellösung abgeschieden und zwar war die Verdünnung so stark gewählt worden, daß erst etwa eine halbe Stunde nach dem Zusatz der Oxalsäure die Ausscheidung von oxalsaurem Nickeloxydul begann. Das zu Versuch IV angewandte Salz war aus einer concentrirteren und stärker angesäuerten Lösung abgeschieden worden.

Die für den Kohlenstoff- und Metallgehalt beobachte-

ten Werthe entsprechen sehr nahe der Formel $\text{NiO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ Diese verlangt nämlich genau folgende Zahlen:

Ni	= 29	29 Proc. Nickel
2C	= 12	12 " Kohlenstoff
4O	= 32	32 " Sauerstoff
3HO	= 27	27 " Wasser
	100.		100.

Dafs bei den obigen Bestimmungen die Gehalte an Nickel und Kohlenstoff etwas höher (Nickel im Durchschnitt 29,10 Proc., Kohlenstoff 12,03 Proc.) gefunden wurden, erklärt sich aus dem Verhalten des oxalsauren Nickeloxyduls, von den 3 Aequivalenten Wasser, die es im lufttrocknen Zustande enthält, bei längerem Aufenthalte im Wasserbade das eine langsam abzugeben. Das im Luftstrome bei 100° vollständig getrocknete Salz enthält, wie schon oben bemerkt wurde, 2 Aequivalente Wasser. 1,8555 Grm. desselben hinterliessen bei der Reduction 0,591 Grm. = 31,851 Proc. Nickel, während die Formel $\text{NiO}, \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$ 31,868 Proc. verlangt.

B. Kobalt-Aequivalent.

I^{ter} Versuch.

- a) 1,6355 Grm. oxalsaures Kobaltoxydul gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:
 0,781 Grm. CO_2 = 0,213 Grm. = 13,024 Proc. C.
- b) 2,3045 Grm. des Salzes gaben bei der Reduction
 0,750 Grm. 32,552 Proc. Co.
 Aequivalent = 29,993.

II^{ter} Versuch.

- a) 1,107 Grm., im Luftstrom bei 100° getrocknet, durch bloßes Erhitzen (ohne Kupferoxyd) zersetzt gaben:
 0,5925 Grm. CO_2 = 0,14436 Grm. = 13,041 Proc. C.
- b) 1,901 Grm. desselben Salzes gaben bei der Reduction
 0,620 Grm. = 32,619 Proc. Co.
 Aequivalent = 30,015.

III^{ter} Versuch.

- a) 2,309 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt,
 1,101 Grm. $\text{CO}_2 = 0,30028 \text{ Grm.} = 13,005 \text{ Proc. C.}$
 b) 4,058 Grm. gaben:
 1,320 Grm. = 32,528 Proc. Co.
 Aequivalent = 30,014.

IV^{ter} Versuch.

- a) 3,007 Grm. gaben:
 1,435 Grm. $\text{CO}_2 = 0,39136 \text{ Grm.} = 13,014 \text{ Proc. C}$
 b) 5,350 Grm. gaben
 1,740 Grm. = 32,523 Proc. Co.
 Aequivalent = 29,989.

Die Resultate in tabellarischer Uebersicht:

No. des Versuchs.	Angewandte Mengen.	Kobaltgehalt in Proc.	Kohlenstoffgehalt in Proc.	Aequivalent von Co.
I.	{ 1,6355 Grm. 2,3045 „	— 32,552	{ 13,024 —	{ 29,993
II.	{ 1,107 Grm. 1,901 „	— 32,619	{ 13,041 —	{ 30,015
III.	{ 2,309 Grm. 4,058 „	— 32,528	{ 13,005 —	{ 30,014
IV.	{ 3,007 Grm. 5,350 „	— 32,523	{ 13,014 —	{ 29,989
Mittel: 30,003				

Das Mittel der 4 Bestimmungen giebt demnach das Aequivalentgewicht des Kobalts zu 30,003 (oder zu 375,04 für O = 100).

Das zu den Versuchen I und III, resp. II und IV benutzte Salz ist von derselben Darstellung.

Aus den beobachteten Werthen für Kohlenstoff und Metall folgt, daß das zu den Versuchen angewandte oxalsaure Kobaltoxydul ziemlich genau nach der Formel $\text{CoO, C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$ zusammengesetzt war. Es verlangt diese Formel folgende Zahlen:

Co	= 30	. . .	= 32,609	Proc. Kobalt
2C	= 12	. . .	= 13,043	„ Kohlenstoff
4O	= 32	. . .	= 34,783	„ Sauerstoff
2HO	= 18	. . .	= 19,565	„ Wasser
	92.		100,000.	

Fast genau den Voraussetzungen dieser Formel entsprechend hat sich der Kohlenstoff- und Metallgehalt in Versuch II ergeben, also in dem Falle, wo das Salz bei 100° vollständig getrocknet worden war. Das zu den anderen Versuchen benutzte Salz war nur in einer offenen Schale im Wasserbade getrocknet und hielt unter diesen Umständen eine kleine Menge Wasser mehr zurück, als 2 Aequivalenten entspricht. Daher auch in diesen Fällen der etwas niedrigere Gehalt an Kohlenstoff und Metall.

Das Resultat des Versuches II beweist ausserdem, dass das oxalsäure Kobaltoxydul beim Erhitzen für sich nur Kohlensäure, nicht wie das Nickelsalz Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas ausgiebt. Die Verbrennungen mit Kupferoxyd (Vers. I, III und IV) haben im Verhältniss zum beobachteten Metallgehalte nicht mehr Kohlenstoff ergeben, als bei der Zersetzung des Salzes für sich (Vers. II) gefunden wurde.

Ich habe es für überflüssig gehalten, die Ergebnisse der directen Wägungen auf den luftleeren Raum zu reduciren, weil ich glaube, dass die Beobachtungsfehler der einzelnen Versuche grösser sind, als diese Correction. Aus demselben Grunde ist die Verrechnung der Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate unterblieben.

Die vorliegende Untersuchung führt zu folgenden Schlüssen:

- 1) Die Aequivalentgewichte des Nickels und Kobalts sind sehr nahe einfache Multipla vom Aequivalente des Wasserstoffs; die geringe Abweichung davon darf auf Rechnung der Beobachtungsfehler gestellt werden.
- 2) Die beiden Aequivalente weichen um nur eine sogenannte Wasserstoffeinheit von einander ab, — das des Nickels ist = 29, das des Kobalts = 30. Sie sind also nicht, wie man bisher annahm, gleich gross.

Ueberhaupt darf es wohl für unwahrscheinlich gehalten werden, dass zwei Grundstoffe, die, wenn auch in ihrem Verhalten sehr ähnlich, doch immer etwas qualitativ Ver-

schiedenes sind, dasselbe Aequivalentgewicht, d. h. denselben quantitativen Wirkungswerth haben. Ich vermuthe, daß es mit der angeblichen Gleichheit anderer Aequivalente, z. B. derer von Platin und Iridium, sich ähnlich verhält wie mit der für die Aequivalente des Nickels und Kobalts bisher angenommen.

Berlin, im Juni 1857.

V. *Nachtrag zu der Notiz über die krystallinische Substanz, welche blaue Fluorescenz erzeugt, aus der Rinde von Fraxinus excelsior; vom Fürsten zu Salm-Horstmar.*

Am Schluß der genannten Notiz in diesen Annal. Bd. C. S. 607 habe ich angeführt, daß man durch Ausziehen der Rinde von *Fraxinus excelsior* mit kaltem Weingeist ein Extract erhält mit blutrother Fluorescenz. Ich muß diese Bemerkung aber dahin berichtigen, daß, wie ich mich später überzeugt habe, nur eine Beimengung von Chlorophyll die Ursache dieser *rothen* Fluorescenz ist, und daß diese Eigenschaft *keineswegs* dem eigenthümlichen eine Emulsion bildenden und sich an der Luft rasch verharzenden gelben Körper angehört. Man erhält die rothe Fluorescenz nur, wenn die Rinde nicht gehörig von der obersten Schicht, welche Chlorophyll enthält, gereinigt ist. Den gelben sich verharzenden Stoff erhält man aber auch bei sorgfältigster Reinigung der Rinde von der chlorophyllhaltigen Schicht.

VI. *Entwicklung der Fundamentalgesetze über die Elasticität und das Gleichgewicht im Innern chemisch homogener Körper; von J. H. Koosen.*

Erste Abhandlung.

Die Veränderungen, welche chemisch homogene Körper erleiden, wenn sie äußeren Einwirkungen unterworfen sind, werden qualitativ und quantitativ außer von der Art dieser äußeren Wirkungen, durch die Kräfte bedingt, welche zwischen den kleinsten Theilen der Körper selbst thätig sind; obwohl uns die Natur dieser Molecularkräfte gänzlich unbekannt ist, so ist es doch den analytischen Untersuchungen mehrerer Geometer wie Poisson, Cauchy, Lamé, Navier gelungen, unter der allgemeinen und sich gewissermaßen von selbst verstehenden Voraussetzung, daß die Kraft, welche irgend ein kleiner Theil der Materie auf irgend einen anderen ähnlichen Theil ausübt, eine abstossende oder anziehende Kraft sey, welche immer in der Verbindungslinie beider Molecüle wirke und eine uns unbekannte Function ihres gegenseitigen Abstandes ist, gewisse allgemeine Sätze über das Gleichgewicht und die Bewegung der Molecüle unter dem Einflusse äußerer Einwirkungen abzuleiten, welche von der Beschaffenheit jener Function gänzlich *unabhängig* sind; diese Gesetze müssen bestehen, welcher Art auch die Kraft sey, welche je zwei Molecüle einer Masse aufeinander ausüben, so lange nur jene allgemeinen Voraussetzungen über die Natur dieser Kraft, daß sie nämlich allein Function des gegenseitigen Abstandes sey, Gültigkeit haben. Die Theorie der Licht- und Schallschwingungen, wie sie innerhalb der letzten vierzig Jahre in vollkommener Uebereinstimmung mit den Versuchen durch die Arbeiten Fresnel's, Young's, Cauchy's, Savart's ausgebildet worden, ist eins der glänzendsten Resultate der analytischen Behandlung der

Molecularkräfte; allein so bedeutend das Ergebniss dieser Betrachtungsweise auf dem Gebiete der molecularen *Dynamik* gewesen, so wenig hat man bisher vermocht die Gesetze der *Statik* in ähnlicher Weise auf die Wirkung der Molecularkräfte zurückzuführen. Die wenigen Sätze für das Gleichgewicht und die Elasticität starrer Körper, welche von Poisson, Cauchy, Lamé, Navier aus der Wirkung der Molecularkräfte abgeleitet wurden, sind zum Theil nur unter gewissen Einschränkungen gültig, was dieselben für die praktische Anwendung ziemlich unbrauchbar macht, wie namentlich die Bedingung, daß alle Verschiebungen der Molecüle, auf welche jene Gesetze Anwendung finden sollen, nur Größen kleiner Ordnung seyn dürfen; zum Theil sind die erhaltenen Resultate für die Statik offenbar falsch und den Versuchen widersprechend, wie z. B. das Gesetz über das Verhältniß der longitudinalen Ausdehnung zur transversalen Zusammenziehung eines an einem Ende belasteten Prismas; endlich lassen uns die bisherigen Untersuchungen über eine große Reihe von Erscheinungen, welche ebenfalls nothwendig in das Gebiet der Statik der Molecularkräfte gehören, wie über die Natur der Aggregatzustände, über die Hydrostatik, über die Elasticität und das Gleichgewicht der Gase und Dämpfe, sowie auch über die Erscheinungen der Wärme, soweit solche nicht als Bewegungsphänomene aufgefaßt werden können, völlig im Dunkeln.

Die Schwierigkeit die eben genannten Erscheinungen aus den Gesetzen der molecularen Statik zu erklären, hat manche Physiker bewogen anzunehmen, daß deren Erklärung eben aus der ursprünglichen einfachen Hypothese unmöglich sey, daß nämlich die Kraft mit welcher ein Theil der Materie auf einen anderen homogenen Theil wirke, nicht bloß eine Function des gegenseitigen Abstandes beider Theile seyn könne, sondern daß diese Kraft auch noch von anderen Beziehungen, namentlich von der Gestalt und gegenseitigen Lage der betreffenden Molecüle abhängig seyn müsse, wie namentlich die Eigenschaften der

Krystalle auf ein solches Verhältniß hinzudeuten scheinen. Wenn nun aber schon die Ableitung der statischen und dynamischen Erscheinungen aus der einfachen Hypothese, daß die Molecularkraft nur Function des Abstandes der Molecüle sey, schwierig genug ist, so würden sich diese Schwierigkeiten durch das Hinzutreten eines neuen Momentes, wie der Gestalt und Lage der Molecüle, welches dann ebenfalls mit in den Calcül gezogen werden müßte, unendlich steigern, und bei dem jetzigen Zustande der mathematischen Analyse der Entwicklung der Naturgesetze aus diesen Annahmen unübersteigliche Hindernisse entgegensetzen.

Ich habe es daher vorgezogen von einer Berücksichtigung der Gestalt und Lage der Molecüle gänzlich abzu-
sehen, und zu versuchen, ob sich dennoch nicht aus der ursprünglichen Hypothese, daß die Molecularkraft allein Function des Abstandes sey, aber auf einer allgemeineren Grundlage, als dieß von den früheren Bearbeitern dieses Gegenstandes geschehen ist, und mit Weglassung verschiedener einschränkender Bedingungen, durch welche dieselben die Rechnungen zu vereinfachen geglaubt haben, — die Gesetze der Statik übereinstimmend mit der Erfahrung durch den Calcül entwickeln lassen, ebenso wie dieß für die Dynamik schon durch die Theorie der Licht- und Schall-Schwingungen geleistet worden ist.

Wenn es uns gelänge die Gesetze der Statik ebenso allgemein und mit der Erfahrung übereinstimmend, als dieß schon zum größten Theile in Bezug auf die Bewegungserscheinungen geschehen ist, aus der einfachen Hypothese der Molecularkraft zu entwickeln, so würde sich damit die Wissenschaft einer *physikalischen Mechanik* bilden, welche das Seitenstück zu der im vorigen Jahrhundert durch Euler, Bernoulli, Laplace und Lagrange begründeten *analytischen Mechanik* seyn würde. Die letztere, die analytische Mechanik, löst allerdings die wesentlichen Probleme der Statik und Dynamik, aber nur insofern sie die Kräfte auf sogenannte materielle Punkte wirken läßt

und die concrete Materie als eine starre unveränderliche Verbindung solcher materiellen Punkte miteinander ansieht, eine Vorstellung, die der Wirklichkeit durchaus widerspricht, denn jede auf einen Körper einwirkende Kraft ist mit Verschiebungen aller seiner Theile begleitet und durch diese letzteren allein wird es den Molecularkräften möglich neue Werthe anzunehmen, vermöge deren sie der äusseren Kraft das Gleichgewicht zu halten im Stande sind. Die elementare oder analytische Mechanik in ihrer Anwendung auf ausgedehnte Massen führt alle Probleme auf die Statik und Dynamik eines einzelnen materiellen Punktes zurück, vermittelt des Axioms, dass man den Angriffspunkt jeder äusseren Kraft auf eine ausgedehnte Masse, als eine unveränderliche feste Verbindung materieller Punkte, an einen beliebigen Punkt im Innern des Körpers in der Richtung der Kraft verlegen könne; aus diesem Grundsatz allein sind die Gesetze vom Parallelogramm der Kräfte, vom Hebel und von den Momenten, auf welchen die ganze analytische Mechanik beruht, beweisbar; jener Grundsatz selbst ist aber durch nichts beweisbar, weil er in der That falsch ist; denn die in irgend einem Punkte im Innern einer Masse wirkende Kraft ist nicht die von Aussen dorthin verlegte Kraft, sondern die eigenthümliche Molecularkraft, welche erst durch den veränderten Abstand der einzelnen Theile im Innern erregt wird; auf diesen veränderlichen Abstand der Molecüle nimmt aber die elementare Mechanik, indem sie die Körper als eine feste Verbindung materieller Punkte betrachtet, keine Rücksicht, ist daher genöthigt, bei der Lösung eines bestimmten Problems zur Annahme neuer Hypothesen Zuflucht zu nehmen, indem sie an der Stelle der Molecularkraft Spannungen im Inneren der Körper entstehen lässt, durch deren Einfluss erst den äusseren Kräften das Gleichgewicht gehalten wird. So kann sie z. B. das Problem der elastischen Platten nur dadurch lösen, dass sie longitudinale Spannungen im Innern der Platte entstehen lässt, welche Functionen der Krümmung an den betreffenden

Punkten sind und zugleich als proportional dem Abstände von der neutralen Linie angenommen werden; wie man aber das Entstehen solcher Spannungen und ihr Wirken nach diesen bestimmten Gesetzen zu erklären habe, darüber giebt die analytische Mechanik keine Auskunft.

Dieser Mangel der elementaren Mechanik und die Nothwendigkeit ihm durch Begründung einer *physikalischen* Mechanik abzuhelpfen, welche zugleich auf die Verschiebungen der Theile im Innern der Materie und auf die dadurch entstehende Aenderung der Molecularkräfte Rücksicht nimmt, ist zuerst von Poisson in seinem die physikalische Mechanik begründenden: »*Mémoire sur le mouvement des corps élastiques*« deutlich ausgesprochen worden und ich kann nicht umhin zur Verdeutlichung der vorgehenden wie der nachfolgenden Betrachtungen die betreffenden Stellen daraus hier zu wiederholen. Er sagt dort (*Mém. de l'Acad. des sciences* T. VIII, p. 360): »*Il serait à désirer que les géomètres reprissent sous ce point de vue physique et conforme à la nature les principales questions de la mécanique. Il a fallu les traiter d'une manière tout-à-fait abstraite, pour découvrir les lois générales de l'équilibre et du mouvement; et en ce genre de généralité et d'abstraction, Lagrange est allé aussi loin qu'on puisse le concevoir, lorsqu'il a remplacé les liens physiques des corps par des équations entre les coordonnées de leurs différents points: c'est là ce qui constitue la mécanique analytique; mais à côté de cette admirable conception, on pourrait maintenant élever la mécanique physique, dont le principe unique serait de ramener tout aux actions moléculaires, qui transmettent d'un point à un autre l'action des forces données, et sont l'intermédiaire de leur équilibre. De cette manière, on n'aurait plus d'hypothèses spéciales à faire, lorsqu'on voudra appliquer les règles générales de la mécanique à des questions particulières. Ainsi, dans le problème de l'équilibre des cordes flexibles, la tension qu'on introduit pour le résoudre, sera le résultat immédiat des actions mutuelles des molécules, un tant soit peu écartées de leurs positions*

naturelles; dans le cas de la lame élastique, le moment d'élasticité par flexion proviendra de ces mêmes actions, considérées dans toute l'épaisseur de la plaque, et son expression sera déterminée sans aucune hypothèse; enfin, les pressions exercées par les fluides dans leur intérieur et sur les parois des vases qui les contiennent, seront aussi les résultantes des actions de leurs molécules sur les surfaces pressées, au plutôt sur une couche fluide extrêmement mince, en contact avec chaque surface. Le principe de l'égalité de pression en tous sens, qui sert de base à l'hydrostatique et que l'on emprunte de l'expérience, sera actuellement une conséquence de cette notion de la pression moléculaire, et de la parfaite mobilité des particules fluides. Cette conséquence ne dépend pas de son degré de compressibilité; il suffit seulement que le fluide jouisse de cette propriété à un degré aussi faible que l'on voudra; et c'est ce qui a lieu dans les liquides même dont le volume résiste le plus aux forces extérieurs En général dans les applications de la mécanique, on doit avoir égard, autant qu'on le peut, à toutes les circonstances physiques qui tiennent à la nature intime des corps, et il y a déjà longtemps qu'on en a senti la nécessité, pour faire disparaître l'indétermination de certaines questions de mécanique abstraite; indétermination qui ne saurait avoir lieu dans la nature, où tout, en effet, doit être déterminé et ne comporter qu'une seule solution."

Wenn es nun gelänge in diesem Sinne die Mechanik umzuarbeiten und alle Probleme der Statik und Dynamik auf die Hypothese einer Molecularkraft zurückzuführen, welche auf alle Aenderungen, die im Innern der Körper vor sich gehen, Rücksicht nimmt, so würde nicht allein die Unbestimmtheit in der Auflösung der Probleme durch die analytische Mechanik, welche Poisson beklagt, verschwinden, sondern wir würden auch zugleich nothwendig eine klare Anschauung, wenn nicht gar eine mathematische Ableitung derjenigen Phänomene gewinnen, welche hisher gänzlich außer dem Bereiche der analytischen Mechanik gelegen haben, weil sie, wie das Wesen der Aggregatzu-

stände, die Wärmeerscheinungen, die Cohäsionsverhältnisse, die Krystallisation u. s. w. wesentlich von dem Wirken der innern Molecularkräfte allein abhängen, und der Einfluß äußerer Kräfte, welchen die Mechanik bisher allein zu berücksichtigen vermochte, in diesen Erscheinungen ein untergeordneter ist; dann würden die genannten Phänomene aus dem rein physikalischen Gebiete in das *mechanische* übergehen, ähnlich wie dieß schon für die Optik und Akustik durch die Ausbildung der Undulationstheorie geschehen ist.

Wenn wir annehmen, daß die Kraft, mit welcher irgend zwei materielle Theile m, m' im Innern einer Masse auf einander wirken, allein eine Function ihrer gegenseitigen Entfernung $mm' = r$ ist und proportional den Massen der betreffenden Theile, so hängt die Bildung der Gleichungen des Gleichgewichtes für irgend einen Punkt m zunächst davon ab, daß man die Größe der Kraft bestimme, welche auf m von allen übrigen materiellen Theilen $m', m'' \dots$ in irgend einer Richtung ausgeübt wird; zunächst für den Fall, daß alle übrigen materiellen Theile m', m'', \dots von gleichen Massen und in vollkommen gleicher Weise um m herum im Raume vertheilt sind, wo man sogleich sieht, daß die Resultante ihrer Wirkung auf m nach jeder Richtung gleich Null ist, was keines weiteren Beweises bedarf; dieß ist der *natürliche* Zustand eines Körpers, in welchem die Masse durch den ganzen Raum gleichmäÙig vertheilt ist.

Erleiden nun alle materiellen Theile $m, m', m'' \dots$ Verschiebungen, welche wir uns als stetige Functionen der Coordinaten der betreffenden Punkte gegeben denken, und bezeichnen wir die Verschiebungen parallel den Axen der Coordinaten der x, y, z , resp. durch u, v, w für den materiellen Theil m , durch u', v', w' für m' u. s. f., so läßt sich der analytische Ausdruck für die Gesamtwirkung auf m nach irgend einer Richtung nur dann in endlicher Form darstellen, wenn man die Bedingung stellt, daß von allen materiellen Theilen $m', m'' \dots$ nur diejenigen berücksich-

tigt zu werden brauchen, deren Abstand von m eine so kleine Gröfse ist, dafs allemal die höheren Potenzen dieses Abstandes, so wie auch der Projectionen desselben, gegen die niederen vernachlässigt werden können. Es ist diefs eine Einschränkung, welche von allen früheren Bearbeitern dieses Gegenstandes als nothwendig erkannt worden ist, deren wahre Bedeutung aber nicht etwa darin besteht, dafs man hypothetisch die Existenz einer ganz neuen Art von Kraft verlangt, welche abweichend von allen anderen bekannten aus der Ferne wirkenden Naturkräften nur in unendlich kleinen Entfernungen thätig seyn dürfe, eine Annahme, die durch nichts gerechtfertigt wäre, sondern die Molecularkraft wirkt der Function des Abstandes gemäß, welche ihr Gesetz darstellt, eben so gut in große wie in kleine Entfernungen, nur soll das Gesetz ihrer Abnahme mit der Entfernung von der Art seyn, dafs bei gleichmäßiger oder nahezu gleichmäßiger Vertheilung der Molecüle im Raume um ein bestimmtes Molecül die Gesamtwirkung auf das letztere nach irgend einer Richtung durch die Wirkung derjenigen materiellen Theile, welche innerhalb eines kleinen Radius um dasselbe herum gelegen sind, dargestellt werden könne, ohne dafs man in der Rechnung durch die Vernachlässigung der Partialwirkungen aller übrigen ausserhalb jenes Radius gelegenen Theile einen gröfseren Fehler begeht, als derselbe vergleichsweise bei der Bestimmung der Naturgesetze durch Beobachtung zulässig ist. Die genannte Einschränkung ist keine Hypothese, sondern eine nothwendige Folge der Beobachtung, denn diese lehrt, dafs die Gesetze, denen die mechanischen physikalischen und chemischen Erscheinungen folgen, welche von dem Wirken der Molecularkraft abhängen, dieselben sind, sie mögen an gröfseren oder kleineren Massen beobachtet werden, dafs daher die Dimensionen der kleinsten Mengen, mit welchen experimentirt worden ist, immer noch bei Weitem gröfser seyn müssen, als der gröfste Radius der Molecularwirkung, welchen man in der Rechnung zu berücksichtigen hat; denn wäre das

letztere nicht der Fall, so müßte die Beobachtung schon längst Abweichungen in den Naturgesetzen ergeben haben, je nachdem die Versuche mit großen oder mit kleinen Massen angestellt worden sind; Abweichungen, welche unzweifelhaft vorhanden sind, die aber bisher immer innerhalb der Gränze der unvermeidlichen Beobachtungsfehler gelegen haben.

Die Verschiebungen der materiellen Theile im Innern einer Masse, welche wir oben für irgend einen Punkt m , durch u, v, w parallel den drei rechtwinkligen Coordinatenachsen bezeichneten, und die wir als stetige Functionen der Coordinaten x, y, z , von m uns gegeben denken, können als solche von unendlich verschiedener Natur seyn, lassen sich aber sämmtlich in gewisse Klassen bringen, denen eben so einfach die von ihnen abhängigen Naturerscheinungen entsprechen.

Wenn wir nämlich den Abstand zweier Molecüle m und m' im natürlichen Zustande r nennen, denselben aber nach eingetretener Verschiebung aller Theile durch $r + \Delta r$ bezeichnen, wo r und $r + \Delta r$ durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} r^2 &= (x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2 \\ (r + \Delta r)^2 &= (x' - x + u' - u)^2 + (y' - y + v' - v)^2 \\ &\quad + (z' - z + w' - w)^2 \end{aligned}$$

näher bestimmt sind, so kann zunächst sowohl Δr in Bezug auf r , wie auch die Zunahmen der Projectionen $u' - u, v' - v, w' - w$ in Bezug auf die ursprünglichen Projectionen des Radius $r: x' - x, y' - y, z' - z$, sehr kleine Größen seyn, so daß die höheren Potenzen immer gegen die niederen vernachlässigt werden und nur die ersten Potenzen der Linearausdehnung und ihrer Projectionen zu berücksichtigen sind.

Diesem einfachsten Falle entsprechen in der Natur die Contractionen und Dilatationen der Körper, veranlaßt durch äußere Kräfte, welche normal auf die äußeren Begrenzungsflächen der Massen wirken und zugleich in der Ausdehnung dieser Gränzflächen überall gleiche Werthe haben, also unabhängig von den Coordinaten sind.

Es können *zweitens* die Linearausdehnungen, so wie auch deren Projectionen $u' - u$, $v' - v$, $w' - w$ so große Werthe in Bezug auf r und dessen Projectionen $x' - x$, $y' - y$, $z' - z$, erhalten, daß es nothwendig wird auch die zweite Potenz derselben mit in Rechnung zu ziehen; ja es kann der Fall eintreten, daß obwohl die Aenderung des *Radius vector* r , so wie die Linearausdehnungen nach den Coordinatenaxen sehr kleine Größen sind, diejenigen Glieder der Rechnung, welche die ersten Potenzen derselben enthalten, sämmtlich gleich Null, oder doch vermöge gewisser Werthe der constanten Coëfficienten, mit welchen diese Glieder multiplicirt sind, so klein werden, daß die Größen zweiter Ordnung, um ein genaues Resultat zu erhalten, ebenfalls mit berücksichtigt werden müssen.

Dieser Fall umfaßt die Gesetze der Dehnung und Compression fester Körper über die Gränze der vollkommenen Elasticität hinaus, so wie das durch das Ueberschreiten dieser Gränze bedingte Zerreißen und Zermahlen der Massen.

Drittens können die Verschiebungen der Art seyn, daß zwar die Zunahme des Radius r in Bezug auf diesen, nämlich der Bruch $\frac{\Delta r}{r}$, immer noch eine sehr kleine Größe bleibt, daß dieß aber nicht mehr der Fall ist, mit den Projectionen desselben auf die Coordinatenaxen im Verhältniß zu diesen Projectionen im natürlichen Zustande, so daß also die Brüche $\frac{u' - u}{r}$, $\frac{v' - v}{r}$, $\frac{w' - w}{r}$, so wie die Brüche $\frac{u' - u}{x' - x}$, $\frac{u' - u}{y' - y}$ etc. endliche, ja selbst unendlich große Werthe annehmen können, und in keinem Falle hier irgend eine der höheren Potenzen gegen die niederen vernachlässigt werden darf. Dieser Fall umfaßt die Theorie der Biegung und Torsion elastischer Platten und Stäbe, wie auch die Gesetze der gespannten Saiten, und können die allgemeinen Gleichungen, von welchen die dahin gehörenden Probleme abhängen, vollkommen genau berechnet werden.

Für den vierten Fall, daß nämlich auch das Verhältniß der Linearausdehnung selbst $\frac{dr}{r}$ große Werthe erhält, ist die Rechnung im Allgemeinen nicht mehr ausführbar, obwohl sich auch hier eine genäherte Lösung für besondere Fälle herstellen läßt. Glücklicherweise kommen in der Natur nur sehr wenige Fälle solcher großen Linearausdehnungen vor, nämlich nur an gewissen organischen Substanzen, wie z. B. das Kautschuck, welche ohne die Elasticitätsgränze zu überschreiten, durch äußere Kräfte sehr große Veränderungen in dem Abstände ihrer Molecüle erleiden können; für den besonderen Fall jedoch, daß die Linearausdehnung nach allen Richtungen dieselbe ist, ein Fall, der die Erscheinungen der Wärme, des Druckes im Innern flüssiger Körper, die Gesetze der Gase und Dämpfe bedingt, ist wiederum vermittelt einer einfachen Integration für jede beliebig große Linearausdehnung und Compression der Werth der Resultante der Molecularwirkungen vollkommen darstellbar.

Dies sind die wesentlichsten Unterscheidungen, welche in Bezug auf die Beschaffenheit der Functionen u , v , w gemacht werden können, und welchen, wie man sieht, in der Natur ebenso bestimmt geordnete Klassen von Erscheinungen entsprechen; in der gegenwärtigen Abhandlung werde ich mich nur mit den beiden ersten Fällen beschäftigen, in welchen sowohl die Aenderungen des Radius *vector*, wie die seiner Projectionen so klein sind, daß im Allgemeinen nur die ersten Potenzen, in besonderen Fällen höchstens die zweiten Potenzen, in der Rechnung berücksichtigt zu werden brauchen.

Es sey $f(r)$ die Function des Abstandes, welche die Größe der Molecularwirkung irgend zwei kleiner materieller Theile auf einander ausdrückt, seyen m und m' die Massen der Theile m , so wird

$$m.m'f(r)\frac{z'-z}{r}$$

die Componente der Molecularwirkung in Bezug auf die

Richtung parallel der z Axe seyn. Es geschehen nun die Verschiebungen u, v, w parallel den drei Axen für den Punkt m , und u', v', w' für den Punkt m' , so verwandelt sich der obige Ausdruck in

$$mm'f(r+\Delta r)\frac{z'-z+w'-w}{r+\Delta r},$$

und, wenn man ferner unter Berücksichtigung der oben gemachten Annahme in Bezug auf die GröÙe $\frac{\Delta r}{r}$ entwickelt, in

$$mm'\left[f(r)\frac{z'-z}{r}+f(r)\frac{w'-w}{r}+\left(r\frac{\partial f(r)}{\partial r}-f(r)\right)\frac{\Delta r}{r}\frac{z'-z}{r}\right],$$

worin ferner in Folge der oben gegebenen Ausdrücke für r^2 und $(r+\Delta r)^2$

$$\frac{\Delta r}{r}=\frac{x'-x}{r}\cdot\frac{u'-u}{r}+\frac{y'-y}{r}\cdot\frac{v'-v}{r}+\frac{z'-z}{r}\cdot\frac{w'-w}{r}$$

gesetzt werden kann, da sowohl $\frac{\Delta r}{r}$ als die Brüche $\frac{u'-u}{r}$, $\frac{v'-v}{r}$, $\frac{w'-w}{r}$ sehr kleine GröÙen sind, deren höhere Potenzen und Producte vernachlässigt werden. Für den Ausdruck der kleinen Masse m' können wir das Product des Volums dieses Theiles in seine Dichtigkeit ρ , welche in der ganzen Ausdehnung des Körpers dieselbe ist setzen und das Volum des Theiles m' durch Polarcoordinaten ausdrücken. Bezeichnet nämlich ϑ den Winkel, welchen der Radius vector mm' oder r mit einer durch m parallel der z Axe gelegten Linie bildet (nach der positiven Seite der z Axe gerechnet), φ den Winkel, welchen die Projection von r auf eine durch m parallel der xy Ebene gelegte Fläche mit einer Linie bildet, die ebenfalls in dieser Fläche parallel der x Axe durch m gezogen ist, bezeichnen ferner dr , $d\varphi$, $d\vartheta$ sehr kleine Zunahmen der GröÙen r , φ , ϑ , so kann das Volum irgend eines kleinen Massentheilchens m' durch $r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$ ausgedrückt werden.

Ferner lassen sich die Ausdrücke $u'-u$, $v'-v$, $w'-w$, nach der Taylor'schen Reihe entwickeln, indem man setzt:

$$\begin{aligned}
 u' - u = & \frac{du}{dx}(x' - x) + \frac{du}{dy}(y' - y) + \frac{du}{dz}(z' - z) + \frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dx^2}(x' - x)^2 \\
 & + \frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dy^2}(y' - y)^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2 u}{dz^2}(z' - z)^2 + \frac{d^2 u}{dxdy}(x' - x)(y' - y) \\
 & + \frac{d^2 u}{dxdz}(x' - x)(z' - z) + \frac{d^2 u}{dydz}(y' - y)(z' - z) + \dots
 \end{aligned}$$

$$v' - v = \frac{dv}{dx}(x' - x) + \dots$$

$$w' - w = \frac{dw}{dx}(x' - x) + \dots$$

in welchen Ausdrücken man diejenigen Glieder, welche mit höheren Potenzen von $x' - x$, $y' - y$, $z' - z$, als der Ersten, multiplicirt sind, im Allgemeinen vernachlässigen kann, ausgenommen in dem Falle, wo sämtliche Glieder der ersten Ordnung gleich Null werden, da man alsdann auch die Glieder der zweiten Ordnung hinzuzunehmen hat.

Da die kleinen Ausdehnungen dr , $d\vartheta$, $d\varphi$ als Differentiale von r , ϑ , φ genommen, und, indem die Masse in ihrer ganzen Ausdehnung den Raum stetig erfüllen soll, die Summation aller Partialwirkungen auf m in eine Integration verwandelt werden kann, so hat man nur die oben gegebenen Entwicklungen von $\frac{Ar}{r}$, $u' - u$, $v' - v$, $w' - w$, m' in den obigen Ausdruck für die Partialwirkung von m' auf m einzusetzen und alsdann, indem man bemerkt, daß auch $\frac{z' - z}{r} = \cos \vartheta$, $\frac{x' - x}{r} = \sin \vartheta \sin \varphi$, $\frac{y' - y}{r} = \sin \vartheta \cos \varphi$ ist, zu integrieren nach φ zwischen den Gränzen 0 und 2π , nach ϑ zwischen den Gränzen 0 und π , nach r zwischen den Gränzen 0 und R , oder 0 und ∞ , wenn R den größten Radius darstellt, innerhalb dessen die Wirkungen der Molecularkraft noch berücksichtigt werden müssen.

Ist die von den Theilen m' , $m'' \dots$ auf m ausgeübte Molecularkraft nicht die einzige Wirkung, welche m erfährt, wirken auf m noch äußere Kräfte, wie z. B. die Schwere, so lassen sich die letzteren sämmtlich durch drei Kräfte mX , mY , mZ ersetzen, welche die Summe der Componenten der äußeren Kräfte nach den drei Coordinatenachsen

darstellen; die Summe dieser letzteren mit den betreffenden Molecularwirkungen muß alsdann gleich Null seyn, wenn der materielle Theil m nach der betreffenden Axe im Gleichgewicht seyn soll.

Führt man die obigen Integrationen aus, so werden sämtliche Glieder, welche die ersten Differentialquotienten von u , v , w und die ersten Potenzen von $x'-x$, $y'-y$, $z'-z$, enthalten gleich Null und man hat in der Entwicklung von $u'-u$, $v'-v$, $w'-w$, sämtliche Glieder der zweiten Ordnung zu berücksichtigen.

Die Gleichungen des Gleichgewichtes für einen materiellen Theil im Innern einer Masse hängen daher nur von den zweiten Differentialquotienten der Verrückungen u , v , w ab; so erhält man in Bezug auf die Z Axe

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} B \left\{ \frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{d^2 w}{dy^2} + \frac{d^2 w}{dz^2} \right\} \\ \quad + 2(B-A) \left\{ \frac{d^2 u}{dx dz} + \frac{d^2 v}{dy dz} + \frac{d^2 w}{dz^2} \right\} + Z = 0 \\ \text{und ähnlich in Bezug auf die } x \text{ und } y \text{ Axe} \\ B \left\{ \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{d^2 u}{dz^2} \right\} \\ \quad + 2(B-A) \left\{ \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 v}{dx dy} + \frac{d^2 w}{dx dz} \right\} + X = 0 \\ B \left\{ \frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{d^2 v}{dy^2} + \frac{d^2 v}{dz^2} \right\} \\ \quad + 2(B-A) \left\{ \frac{d^2 u}{dx dy} + \frac{d^2 v}{dy^2} + \frac{d^2 w}{dy dz} \right\} + Y = 0 \end{array} \right.$$

als Gleichungen des Gleichgewichtes für m , in welchen man den gemeinschaftlichen Factor weggelassen und zur Abkürzung

$$\frac{2}{15} \rho \cdot \pi \cdot \int_0^r \frac{r^4 f(r)}{dr} dr = B, \quad \frac{2}{3} \rho \cdot \pi \cdot \int_0^r r^3 f(r) dr = A \text{ gesetzt hat.}$$

Diese Gleichungen sind im Wesentlichen dieselben, welche schon von Navier, Poisson, Cauchy u. A. für das Gleichgewicht aufgestellt worden sind, obwohl von ihnen auf ganz verschiedene Weise erhalten, mit dem ein-

zigen Unterschiede, dafs in ihnen die Gröfse A gleich Null gesetzt worden ist; auf diesen Unterschied, so wie auf die wahre Bedeutung der Constanten A und B werde ich weiter unten ausführlich zurückkommen.

Die Gleichungen (1) sind nicht mehr gültig, wenn m von der äufseren Gränzfläche der Masse um einen kleineren Abstand als R , der Radius der gröfsten in der Rechnung berücksichtigten Moleculardistanz, entfernt liegt, denn alsdann würde sich die obige Integration auf Räume erstrecken, welche nicht mehr stetig von Massen erfüllt sind und man würde statt der Integration eine schwer auszuführende Summation vornehmen müssen. Allein durch eine einfache Betrachtung lassen sich die Bedingungen für das Gleichgewicht derjenigen Theile m , welche in oder nahe bei der äufseren Gränzfläche der Masse liegen, d. h. von ihr um eine kleinere Gröfse als R abstehen, ebenfalls auf Integrationen zurückführen.

Zerlegen wir nämlich die äufseren Gränzfläche einer Masse in eine grofse Anzahl stetig an einander gränzenden sehr kleinen Flächenelemente von beliebiger Gestalt, so dafs jedes dieser Elemente in seiner geringen Ausdehnung als eben betrachtet werden kann, und errichten nun auf jedes dieser Elemente und senkrecht zur äufseren Gränzfläche der Masse ein Prisma von der Höhe R in die Masse hinein, so werden in der Gesamtheit der so construirten prismatischen Elemente alle diejenigen materiellen Theile m enthalten seyn, deren Abstand von der Gränzfläche kleiner als R ist; und wenn wir für irgend ein solches prismatisches Element die Resultante der Molecularwirkungen zu berechnen im Stande sind, so haben wir auch die Bedingungen des Gleichgewichtes für die nahe der Oberfläche gelegenen Theile bestimmt.

Betrachten wir ein einzelnes solches prismatisches Element von der Grundfläche ε und setzen der Einfachheit halber voraus, dafs diese Grundfläche parallel der xy Ebene der Coordinaten, die Axe des Prismas also parallel der z Axe sey, zerlegen dann das Prisma in sehr dünne Ele-

mente oder Schichten, deren jede die Dicke dp hat, so wird die Masse einer solchen elementaren Schicht, die in irgend einer Entfernung von der Oberfläche liegt, durch $\rho \cdot \varepsilon dp$ auszudrücken seyn.

Bezeichnen wir die Masse eines außerhalb des Prismas liegenden, von der Schicht εdp um den Radius r entfernten Theiles wiederum mit $\rho \cdot r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta dq$, wo ϑ und q dieselben Winkel wie oben bedeuten, und so daß ϑ den Winkel bezeichnet, welchen r mit der nach *Innen* zu gerechneten Axe des Prismas bildet, so ist die Wirkung einer Schicht des Prismas, z. B. derjenigen, welche das innerste Ende desselben bildet, auf irgend ein äußeres Massentheilchen (r, ϑ, q) zerlegt nach der Richtung der z Axe der Coordinaten durch $\rho \cdot \rho \cdot r^2 \sin \vartheta f(r) \frac{z'-z}{r} \varepsilon \cdot dp \cdot dr d\vartheta dq$ auszudrücken, und durch das Eintreten der Verschiebungen u, v, w in der ganzen Masse verwandelt sich jene Componente der Partialwirkung in

$$\rho \cdot \rho r^2 \sin \vartheta \varepsilon dp dr d\vartheta dq \left[f(r) \frac{z'-z}{r} + f(r) \frac{w'-w}{r} + \left(r \frac{df(r)}{dr} - f(r) \right) \frac{dr}{r} \frac{z'-z}{r} \right].$$

In Bezug auf die Summation oder Integration aller dieser Partialwirkungen, welche von sämtlichen Schichten $\rho \cdot \varepsilon dp$ des Prismas auf sämtliche außerhalb desselben gelegene Massentheilchen ausgeübt werden, ist zu bemerken, daß wenn der vorhergehende Ausdruck sich auf die Wirkung zweier Theilchen bezieht, welche resp. die Coordinaten x', y', z' für das außerhalb gelegene Theilchen haben, ganz dieselbe Partialcomponente erhalten wird, wenn wir zwei andere ähnliche Theilchen berücksichtigen, deren Coordinaten resp. $x, y, z+p$ und $x', y', z'+p$ sind, wo p irgend einen aliquoten Theil von der Axe des Prismas bezeichnet; es bleiben alsdann für diese letzten Theile die Projectionen auf die drei Axen unverändert, ebenso auch die Größe $\frac{dr}{r} = \frac{x'-x}{r} \frac{u'-u}{r} + \frac{y'-y}{r} \frac{v'-v}{r} + \frac{z'-z}{r} \frac{w'-w}{r}$.

Nennt man nämlich die Verschiebungen, welche die in dem Prisma enthaltene Schicht $(x, y, z+p)$ erfahren resp. u_1, v_1, w_1 , ebenso die des außerhalb befindlichen Theiles $(x', y', z'+p)$ resp. u'_1, v'_1, w'_1 , so wird, wenn man nach den Potenzen von $x'-x, y'-y, z'-z$ und p entwickelt

$$u'_1 - u_1 = u' - u + p \frac{d^2 u}{dx dz} (x' - x) + p \frac{d^2 u}{dy dz} (y' - y),$$

und ähnlich für $v'_1 - v_1, w'_1 - w_1$, d. h. der Unterschied betrifft nur Größen der zweiten Ordnung, welche wir vernachlässigen können; der obige Ausdruck für die Partialcomponente nach der z Axe kann also als unabhängig von p betrachtet werden, da er sonst nur das Differential dp enthält.

Um daher den obigen Ausdruck nach p zu integrieren, braucht man nur anstatt dp den Unterschied der beiden Gränzen von p einzusetzen; allein man sieht sogleich, daß diese Gränzen verschiedene seyn müssen, je nachdem der Winkel ϑ , welchen der *Rad. vector* r mit der nach Innen gerichteten Axe z des Prismas bildet zwischen 0° und 90° oder zwischen 90° und 180° liegt; für alle Partialwirkungen der ersteren Art sind die Integrationsgränzen für p , 0 und R , für alle Wirkungen der zweiten Art sind diese Gränzen 0 und $R + r \cos \vartheta$, da, sobald für Werthe von ϑ , größer als 90° , p den Werth $R + r \cos \vartheta$ erreicht, der außerhalb des Prismas liegende Massentheil gerade in der äußeren Gränzfläche zu liegen kommt, und über diese hinaus der Raum nicht mehr von Masse erfüllt ist.

Vollziehen wir daher zuerst die Integration des obigen Ausdrucks für diejenigen Partialwirkungen, in welchen ϑ unter 90° ist, d. h. für p zwischen den Gränzen 0 und R , für ϑ zwischen den Gränzen 0° und 90° , für φ zwischen den Gränzen 0 und 360° und für r von 0 bis R , so erhalten wir die Gesamtcomponente für diese Klasse von Wirkungen

$$\pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot R \int_0^R r^2 f(r) dr + \pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot R \cdot \frac{dw}{dz} \int_0^R r^2 f(r) dr \\ + \frac{\pi}{4} \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot R \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + 2 \frac{dw}{dz} \right) \int_0^R r^2 \left(r \frac{df(r)}{dr} - f(r) \right) dr.$$

Ebenso erhalten wir für die zweite Klasse von Partialwirkungen, in welchen ϑ zwischen 90° und 180° liegt, also auch zwischen diesen Gränzen nach ϑ zu integrieren ist, die Integration aber für p nur von 0 bis $R + r \cos \vartheta$ genommen werden darf, während die übrigen Gränzen unverändert bleiben.

$$- \pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot R \int_0^R r^2 f(r) dr - \pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot R \cdot \frac{dw}{dz} \int_0^R r^2 f(r) dr \\ - \frac{\pi}{4} \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot R \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + 2 \frac{dw}{dz} \right) \int_0^R r^2 \left(r \frac{df(r)}{dr} - f(r) \right) dr \\ + \frac{2}{3} \pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot \int_0^R r^3 f(r) dr + \frac{2}{3} \pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot \frac{dw}{dz} \int_0^R r^3 f(r) dr \\ + \frac{2}{15} \pi \cdot \varepsilon \cdot \varrho \cdot \varrho \cdot \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + 3 \frac{dw}{dz} \right) \int_0^R r^3 \left(r \frac{df(r)}{dr} - f(r) \right) dr$$

Die Summen dieser beiden Werthe giebt den wahren Ausdruck für die Gesamtcomponente aller Molecularwirkungen auf das Prisma εR nach der z Axe, nämlich:

$$\varrho \varepsilon \left[A + \frac{dw}{dz} A + (B - A) \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + 3 \frac{dw}{dz} \right) \right]$$

wenn A und B zur Abkürzung dieselben bestimmten Integrale wie oben bezeichnen, von denen das Eine, nämlich

$$B = \frac{2}{15} \varrho \pi \int_0^R d \frac{r^4 f(r)}{dr} dr \text{ aus } \int_0^R r^3 \left(r \frac{df(r)}{dr} \right) dr$$

mittelst Integration durch Theilung erhalten wird.

Um der obigen Gesamtcomponente der Molecularwirkungen das Gleichgewicht zu halten, muß eine äußere Kraft $P \cdot \varepsilon \cdot \varrho$ auf das betreffende Prisma wirken; wir nennen eine solche äußere Kraft, welche sich nur auf die an der äußeren Oberfläche einer Masse oder nahe unter der-

selben gelegenen Theile erstreckt einen Zug oder Druck, je nachdem diese Kraft die betreffenden Theile von der übrigen Masse zu trennen, oder dieselben damit zu vereinigen strebt, und beziehen die Gröfse der Kraft $P^x \rho$ auf die Einheit der Oberfläche, so dafs also die kleine Oberfläche ε des Prismas die Kraft $P^x \rho \cdot \varepsilon$ erleidet.

Addiren wir diese Kraft zu der obigen Molecularwirkung, so erhält man die Gleichung des Gleichgewichts für ein Prisma parallel der z Axe und in Bezug auf diese Richtung, nach Weglassung der gemeinschaftlichen Factoren ρ und ε :

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} -P^z = A + \frac{dw}{dz} A + (B-A) \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + 3 \frac{dw}{dz} \right) \\ \text{und ähnlich in Bezug auf zwei andere Prismen,} \\ \text{die parallel den } x \text{ und } y \text{ Axen liegen} \\ -P^x = A + \frac{du}{dx} A + (B-A) \left(3 \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) \\ -P^y = A + \frac{dv}{dy} A + (B-A) \left(\frac{du}{dx} + 3 \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) \end{array} \right.$$

wo $P^x \rho$ und $P^y \rho$ die normalen auf die Flächeneinheit bezogenen äufseren Drucke sind, die resp. auf die yz und xz Ebenen der Masse wirken.

Die Partialwirkung irgend einer dünnen Schicht des Prismas auf ein Element der Masse ist resp. nach den Verschiebungen u, v, w , zerlegt nach der x Axe der Coordinaten, ist

$$\rho \cdot \rho \cdot r^2 \sin \vartheta \varepsilon dp dr d\vartheta d\varphi \left[f(r) \frac{x' - x}{r} + f(r) \frac{u' - u}{r} \right. \\ \left. + \left(r \frac{df(r)}{dr} - f(r) \right) \frac{Ar}{r} \frac{x' - x}{r} \right]$$

und zerlegt nach der x Axe

$$\rho \cdot \rho \cdot r^2 \sin \vartheta \varepsilon \cdot dp dr d\vartheta \cdot d\varphi \left[f(r) \frac{y' - y}{r} + f(r) \frac{v' - v}{r} \right. \\ \left. + \left(r \frac{df(r)}{dr} - f(r) \right) \frac{Ar}{r} \frac{y' - y}{r} \right].$$

Setzt man in diese Ausdrücke für $\frac{Ar}{r}$, $u' - u$, $v' - v$, $w' - w$

die früher gegebenen Werthe ein und integrirt nach p , ϑ , φ , r nach denselben Rücksichten wie vorher, nennt man ferner $\Delta P_x \cdot \varrho$, $\Delta P_y \cdot \varrho$ resp. die nach den Richtungen der x und y Axe auf die Masse wirkenden äusseren Kräfte in der Flächeneinheit, d. h. den betreffenden *Druck* oder *Zug*, der von aussen her stattfindet, so ergeben sich für das Gleichgewicht des Prismas bezüglich nach der x und y Axe, d. h. nach den beiden senkrecht auf seine Axe genommenen Richtungen

$$\begin{aligned}
 & -\Delta P_x = A \frac{du}{dz} + (B-A) \left(\frac{du}{dz} + \frac{dw}{dx} \right) \\
 & -\Delta P_y = A \frac{dv}{dz} + (B-A) \left(\frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy} \right) \\
 & \text{und in ähnlicher Weise in Bezug auf die Prismen, welche resp. senkrecht auf den } yz \text{ und } xz \text{ Ebenen stehen} \\
 (3) \quad & -\Delta P_y = A \frac{dv}{dx} + (B-A) \left(\frac{dv}{dx} + \frac{du}{dy} \right) \\
 & -\Delta P_x = A \frac{dw}{dx} + (B-A) \left(\frac{dw}{dx} + \frac{du}{dz} \right) \\
 & -\Delta P_z = A \frac{du}{dy} + (B-A) \left(\frac{du}{dy} + \frac{dx}{dx} \right) \\
 & -\Delta P_z = A \frac{dw}{dy} + (B-A) \left(\frac{dw}{dy} + \frac{dv}{dz} \right)
 \end{aligned}$$

wo ΔP_y , ΔP_x , ΔP_z , ΔP_z , die von denjenigen Prismen, welche bezüglich auf den yz und xz Ebenen der Coordinaten senkrecht stehen, erlittenen transversalen äusseren Drucke bezeichnen. Wenn nämlich irgend eine ebene Fläche eines Körpers, z. B. diejenige, welche senkrecht zur z Axe steht einen äusseren Druck oder Zug P_t erleidet, so braucht dieser Druck nicht nothwendig normal gegen die Fläche zu wirken, sondern kann im Allgemeinen ein *schiefer* Druck seyn; immer wird er sich dann aber in die drei Componenten P_x , ΔP_x , ΔP_y den drei Axen der z , x und y Coordinaten bezüglich parallel, zerlegen lassen, welche dann einzeln gleich und entgegengesetzt den betreffenden Summen der Componenten der Molecularwirkungen auf das Prisma seyn müssen.

Aus den 9 Gleichungen (2) und (3) lassen sich im Allgemeinen, wenn die Verschiebungen u , v , w , als Functionen der Coordinaten gegeben sind, die 9 Druckcomponenten auf die äusseren den Coordinatenebenen parallelen Gränzflächen einer Masse vollkommen bestimmen; und umgekehrt, wenn die schiefen Drucke P , P_u , P_w , auf die Flächen gegeben sind und man dieselben einzeln in ihre rechtwinkligen Componenten zerlegt, so findet man daraus unmittelbar die Functionen u , v , w , so weit diese von den Coordinaten abhängig sind, also das ganze System der erforderlichen Verschiebungen im Inneren der Masse, vermöge deren allein der Körper unter dem Einflusse der gegebenen äusseren Drucke im Gleichgewicht bleiben kann; ausserdem müssen aber noch die Functionen u , v , w den Gleichungen (1) genügen, damit auch im Innern der Masse jeder Theil derselben im Gleichgewicht sich befindet. Man sieht leicht, dass die letztere Bedingung immer erfüllt wird, wenn alle zweiten Differentialquotienten der Function u , v , w gleich Null sind, und keine äusseren Kräfte auf das Innere der Masse wirken, wenn also u , v , w lineare Functionen von der Form $u = a'x + b'y + c'z$ sind, wo a' , b' , c' constante Gröfsen.

In der gegenwärtigen Abhandlung werde ich mich im Wesentlichen auf die Untersuchung solcher Probleme beschränken, in welchen u , v , w nicht nur Functionen des ersten Grades der Coordinaten sind, sondern in welchen auch die äusseren Drucke auf die Flächen normal sind, was erfordert, dass die sechs ungleichnamigen Differentialquotienten $\frac{du}{dy}$, $\frac{dv}{dx}$, $\frac{dw}{dz}$ etc., aus welchen die Gleichungen (3) gebildet sind, sämmtlich gleich Null werden, also $u = \alpha x$, $v = \beta y$, $w = \gamma z$ gesetzt werden kann.

Die Gleichungen (2) und (3) geben zunächst nur die Bedingungen des Gleichgewichtes in Bezug auf Oberflächen, welche den 3 Coordinatenebenen parallel sind, es lassen sich aber aus ihnen die entsprechenden Bedingungen für jede andere Gränzfläche der Masse ableiten, wenn man an-

statt der bisherigen Coordinaten x, y, z andere einführt, die sich auf ein anderes Axensystem beziehen, in Bezug auf welches die betreffende Fläche normal ist und dann in den obigen Gleichungen für x, y, z ihre Werthe in den neuen Coordinaten substituirt. Diese Umformung wird allemal dann nothwendig, auch wenn die betrachtete Gränzfläche Einer der Coordinatenaxen parallel war vor den Verschiebungen, wenn aber die Functionen u, v, w der Art sind, daß die Fläche *nach* den Verschiebungen gewisse, wenn auch noch so kleine Aenderungen in ihrer Lage erhalten hat, eine Rücksicht, welche von allen früheren Bearbeitern dieses Gegenstandes übersehen worden ist; da aber bei der vorausgesetzten einfachen Beschaffenheit der Functionen u, v, w bei den hier vorläufig zu untersuchenden Problemen dieser Fall nie eintreten kann, so werde ich eine solche Umformung der obigen Gleichungen für ein beliebiges anderes rechtwinkliges Coordinatensystem auch erst dann vornehmen, wenn, wie bei der Torsion und Beugung, eine wirkliche, wenn auch noch so geringe Aenderung in der Winkelstellung der bisher den Coordinatenebenen parallelen Gränzflächen eintritt.

Die Gleichungen (2) und (3) sind wesentlich dieselben, welche schon von Poisson und Cauchy für das moleculare Gleichgewicht in der Oberfläche der Körper unter dem Einflusse äußerer Drucke erhalten worden, aber mit dem Unterschiede, daß die genannten Physiker $A=0$ gesetzt haben, eine Abweichung vermöge deren die Lösung der meisten von den obigen Gleichungen abhängenden Probleme andere Resultate ergibt, Resultate, die häufig nicht mit der Erfahrung übereinstimmen; dies führt mich auf eine nähere Untersuchung über die Bedeutung der Größen B und A , welche gleicherweise in den Gleichungen (1) für das Gleichgewicht im Innern einer Masse, wie in den Gleichungen (2) und (3) für die Oberfläche, auftreten.

Setzt man nämlich in den Gleichungen (2) und (3) $u=v=w=0$, so reduciren sich jene Gleichungen auf

— $P=A$; es müßte daher schon im natürlichen Zustande des Körpers ein Druck P vorhanden seyn, der auf die Oberfläche wirkte, selbst wenn man von dem Luftdrucke abstrahirt, der ja auch ganz weggeschafft werden kann; Poisson und Cauchy behaupten nun, ein solcher äußerer Druck P sey im natürlichen Zustande gar nicht vorhanden, folglich müsse auch $A=0$ seyn und man sieht so gleich, daß es für die aus den Gleichungen (1), (2) und (3) abzuleitende Erscheinungen einen großen Unterschied macht, ob man das Vorhandenseyn eines Druckes, oder vielmehr einer von Außen auf die Oberfläche der Körper wirkenden Kraft annehme oder nicht. Poisson sagt hierüber (a. a. O. S. 365): „*Dans tous les cas où l'on a considéré jusqu'ici l'action moléculaire, par exemple, dans les théories de la capillarité et de la chaleur, on a toujours exprimé les forces qui dérivent de cette action, par des intégrales définies; cependant cette manière de les représenter ne leur est point applicable, ainsi qu'on va le voir par les considérations suivantes. Lorsqu'un corps est dans son état naturel, c'est-à-dire lorsqu'il n'est comprimé par aucune force, qu'il est placé dans le vide, et qu'on fait même abstraction de son poids, non seulement chaque molécule est en équilibre dans son intérieur et à sa surface, mais on verra de plus, que la résultante des actions moléculaires est séparément nulle des deux côtés opposés de chaque petite partie du corps. Dans cet état, les distances qui séparent les molécules doivent être telles que cette condition soit remplie, en ayant égard à leur attraction mutuelle et à la répulsion calorifique que nous comprenons aussi parmi les actions moléculaires. Quelque dur et quelque solide que soit un corps, la force qui s'oppose à la séparation de ses parties est nulle ou n'existe pas dans l'état dont nous parlons: elle ne commence à naître que quand nous cherchons à effectuer cette séparation, et que nous changeons un tant soit peu les distances des molécules. Or, si l'on exprime cette force par une intégrale, il arrive que sa valeur étant nulle dans l'état naturel du corps, elle le sera encore après la varia-*

tion quelconque des distances moléculaires, en sorte que le corps n'opposerait aucune résistance à la separation de ses parties, ce qui serait une absurdité; il en résulte donc que la somme qui exprime l'action totale d'une série de molécules disjointes ne peut pas se convertir dans une intégrale; ce qui tient à la nature de la fonction des distances qui représente l'action de chaque molécule."

Die einfachste und für die Rechnung bequemste Annahme ist allerdings mit Poisson und den übrigen Bearbeitern dieses Gegenstandes zu sagen: im sogenannten natürlichen Zustande, d. h. bei gleichmäßiger Vertheilung der Molecüle einer Masse in jeder Richtung um irgend einen Punkt herum, sey die Kraft, welche auf irgend ein nahe der Oberfläche gelegenes Massentheilchen oder auf einen der obigen prismatischen Theile von der gesammten übrigen Masse ausgeübt werde, gleich Null; diese Kraft entwickle sich erst, indem man die gegenseitige Entfernung der Molecüle um eine gewisse, wenn auch noch so kleine Gröfse gewaltsam ändere; woraus folgt, dafs die Gröfse A gleich Null zu setzen ist. Hingegen setze ich die Annahme und lege dieselbe allen folgenden Betrachtungen zu Grunde, dafs die Gröfse A selbst im natürlichen Zustande der Masse nicht gleich Null gesetzt werden dürfe, sondern im Allgemeinen einen gewissen Werth habe, eine Annahme, welche viel allgemeiner ist als die obige, indem sie die Möglichkeit, dafs unter den vorkommenden Werthen von A auch der Werth Null sey, nicht ausschliesst; dafs ferner durch eine gewaltsame Aenderung des Abstandes der Theile einer Masse, die Kraft, welche einer solchen Aenderung widerstrebt, nicht erst *herorgerufen*, sondern nur die Gröfse der schon vorhandenen Kraft eine *Aenderung* erleide und dafs diesem Zuwachse der Gesamtwirkung der Molecüle allein die Gröfse der neu hinzugefügten auf die Oberfläche wirkenden Drucke zu entsprechen haben.

Diese Annahme fordert allerdings den Beweis, dafs auch im natürlichen Zustande der Masse ein äufserer Druck oder eine dem entsprechende äufsere Kraft, welche allein auf

die in und nahe der Oberfläche gelegenen Theile der Masse wirke, vorhanden sey. Wenn wir nämlich in den Gleichungen (2) $\frac{du}{dx} = \frac{dv}{dy} = \frac{dw}{dz} = \alpha$ setzen, d. h. in der ganzen Masse eine nach allen Richtungen gleiche kleine Linearausdehnung von der Gröfse α eintreten lassen, so reduciren sich diese Gleichungen auf $-P = A + (5B - 4A)\alpha$ und $(5B - 4A)\alpha$ bezeichnet den Zuwachs von A vermöge dieser allgemeinen Ausdehnung der Masse, ein Zuwachs, welcher nothwendig dem zur Ausdehnung angewandten äufseren Drucke das Gleichgewicht halten mufs; bezeichnen wir daher im natürlichen Zustande den äufseren Druck durch $-P_0 = A$ und die Zunahme dieses Druckes durch die Ausdehnung α mit ΔP , so ist $-\Delta P = (5B - 4A)\alpha$.

Nun befindet sich aber die Masse wiederum in einem sogenannten natürlichen Zustande, d. h. sie erfüllt den Raum gleichmäfsig nach allen Richtungen um irgend einen Punkt herum; es könnte also nach der Poisson'schen Annahme eine *gleichmäfsige* Ausdehnung oder Compression einer Masse stattfinden, ohne dafs hiezu eine äufserer Kraft erforderlich wäre, was der Erfahrung widerspricht.

Um zu untersuchen, welcher Art die äufserer Kraft P_0 seyn könne, welche im natürlichen Zustande der Masse und wenn kein künstlicher äufserer Druck, selbst vom atmosphärischen Drucke abgesehen, auf die Masse wirkt, vorhanden seyn mufs, um der Gesamtmolecularwirkung in der Oberfläche das Gleichgewicht zu halten, bemerke ich, dafs wir ein Mittel haben, auch ohne Anwendung eines äufseren Druckes oder Zuges eine nach allen Richtungen gleiche Dilatation oder Compression in einer Masse hervorzubringen; diefs Mittel besteht in einer *Aenderung der Temperatur der Masse*.

Bei einer solchen Temperaturänderung mufs offenbar vermöge der stets damit verknüpften Aenderung der Moleculardistanz eine gewisse Molecularkraft in der Oberfläche erregt oder eine schon vorhandene Kraft A geändert werden und dennoch ist kein äufserer Druck vorhanden, durch welchen

das Gleichgewicht erhalten wird; nun bemerken wir aber, daß bei jeder Temperaturänderung einer Masse der neue Gleichgewichtszustand seiner Theile erst dann erreicht wird, wenn ein ähnlicher Temperaturwechsel auch in allen umgebenden Massen, in allen Körpern, welche auf die erstere Masse von der Nähe oder aus der Ferne eine Wirkung zu äußern vermögen, vor sich gegangen ist; diesem äußeren Temperaturwechsel entspricht eine Aenderung der Moleculardistanz, mithin auch eine Aenderung in der Wirkung, welche diese Massen auf die erste Masse ausüben. Die Kraft, welche der Gesammtheit der Molecularwirkungen aller Theile einer Masse auf die an der Oberfläche gelegenen Theile das Gleichgewicht hält, besteht in der Gesammtheit der Wirkungen aller äußeren Massen auf eben diese Oberfläche; denn eine Aenderung in der ersten Kraft bringt, wie die Erfahrung zeigt, allemal eine Aenderung in sämtlichen umgebenden Massen mit sich und das vollkommene Gleichgewicht in allen diesen Massen findet erst dann statt, wenn ihre *Temperaturen constant* geworden sind. Berühren sich zwei Massen von ungleicher Temperatur, so heißt dies nichts Anderes, als daß ein Gleichgewicht zwischen der Gesammtheit der Molecularwirkungen *A* in jedem Körper auf die Theile an seiner Oberfläche einerseits, und der Wirkung auf diese Theile ausgeübt von der zweiten Masse andererseits, nicht stattfindet; dieser Zustand kommt also einem auf die Oberfläche jeder Masse ausgeübten Drucke oder Zuge gleich und es wird daher in beiden eine allgemeine nach allen Richtungen gleiche Veränderung der Molecularabstände stattfinden, so lange bis der Gleichgewichtszustand in beiden Massen erreicht ist und wir sagen dann, daß die *Temperaturen beide gleich* geworden sind.

Die Größe *A*, welche die Gesammtheit der normalen Molecularwirkungen einer Masse auf ein senkrecht zu seiner Oberfläche in derselben errichtetes prismatisches Element derselben Masse darstellt, wollen wir fortan die *Molecularspannung* nennen; diese Kraft findet eben so wohl im Innern der Masse wie an der Oberfläche statt, nur wird

sie im Innern von einer zweiten ähnlichen Wirkung der Masse auf dasselbe Prisma nach der entgegengesetzten Richtung vernichtet. Bei einem Systeme von Verschiebungen u , v , w , welche im Allgemeinen durch die ganze Masse nach verschiedenen Richtungen verschieden sind, läßt sich aus den Gleichungen (2) und (3), wenn man dieselben auf ein im Inneren der Masse liegendes prismatisches Element anwendet und successive die Werthe der Molecularwirkungen bestimmt, welche es nach zwei entgegengesetzten Richtungen erleidet, das System der allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts (1) für das Innere ableiten; auf diesem Wege sind diese Gleichungen von Poisson, Lamé, Navier erhalten worden; ich habe jedoch vorgezogen dieselben für sich aus der Betrachtung des Gleichgewichtes eines einzelnen materiellen Punktes zu gewinnen.

Die Ansicht, daß der *Temperaturzustand* der Körper und überhaupt das System von Erscheinungen, welche wir als Wirkung der *Wärme* bezeichnen, in wesentlicher Beziehung zu dem Gleichgewicht der Molecularwirkungen der Theile einer Masse unter sich und mit äußeren Massen stehe, scheint auch schon Poisson nahe gelegen zu haben, wenn er sagt (a. a. O. S. 398): „*Ainsi, dans l'état du corps, qu'on peut regarder comme son état naturel, où il n'est soumis qu'à l'action mutuelle de ses molécules, due à leur attraction et à la chaleur, les intervalles qui les séparent doivent être telles que cette équation ($\sum r^3 f(r) = 0$) ait lieu pour tous les points du corps. Si l'on y introduit une nouvelle quantité de chaleur, ce qui augmentera, pour la même distance l'intensité de la force répulsive, sans changer celle de la force attractive, il faudra que les intervalles moléculaires augmentent de manière que cette équation continue de subsister; et de là vient la dilatation calorifique, différente dans les différentes matières, à cause que la fonction $f(r)$ n'y est pas la même*“; allein die von dem damaligen Zustande der Wärmelehre unzertrennliche Vorstellung eines *Wärmestoffes*, einer *quantité de chaleur*, hinderte ihn die hier gegebene so einfach sich darbietende

Ansicht von der Gesammtheit der Wärmeerscheinungen als Effecte der Gleichgewichtszustände der Theile einer Masse unter sich und mit der Molecularwirkung äußerer Massen auszusprechen. Dafs zum Beweise dieser Theorie eine ausführliche Ableitung der Wärmeerscheinungen im engeren Sinne, und namentlich der Gesetze der Gase und Dämpfe, erforderlich ist, versteht sich von selbst; und ich hoffe in einer späteren Abhandlung diesen Beweis geben zu können. Hier war es mir nur darum zu thun den Grundzug dieser Theorie aufzustellen, um eine klare Vorstellung von der Bedeutung der *Molecularspannung* genannten Gröfse A zu geben und auf die Nothwendigkeit von der Existenz einer äußeren Kraft aufmerksam zu machen, welche auch als ein Zug oder Druck aufgefaßt werden kann, die unter allen Umständen fortwährend auf die in der Oberfläche und nahe derselben gelegenen Theile einer Masse wirkt, um der Molecularspannung A das Gleichgewicht zu halten.

Es verhält sich hiemit ähnlich wie mit dem atmosphärischem Drucke: da letzterer auf alle Körper und auf alle Theile seiner Oberfläche mit gleicher Stärke und immer in normaler Richtung wirkt, so war es unmöglich das Vorhandenseyn eines solchen Druckes zu beweisen, ehe es nicht gelungen war, durch künstliche Mittel eine einseitige Veränderung oder Aufhebung des atmosphärischen Druckes zu bewirken; ebenso wenig wäre es uns möglich gewesen auf das Vorhandenseyn eines der Molecularspannung entsprechenden äußeren Druckes oder Zuges, welchen wir in der Wärmewirkung der umgebenden Massen erkennen, aufmerksam gemacht zu werden, wenn nicht die durch verschiedene Ursachen hervorgerufene einseitige Aufhebung dieser Kraft und damit des Gleichgewichtes der moleculären Wirkungen, welche wir als Temperaturverschiedenheit bezeichnen, uns auf die Nothwendigkeit einer solchen Kraft geführt hätte; ebenso wenig würden wir eine Vorstellung von *Wärme* haben, wenn alle Körper immer mit gleicher

Temperatur ausgestattet wären und nicht zuweilen eine einseitige Aufhebung des Wärmegleichgewichtes stattfände.

Die Molecularspannung A ist bei einer und derselben Masse veränderlich mit dem Dichtigkeitszustande derselben, denn nach jeder beliebig großen nach allen Richtungen gleichen Dichtigkeitsänderung ist der Zustand der Masse wieder ein natürlicher, ähnlich demjenigen, von welchen wir ursprünglich ausgingen und wir können auf diesen neuen Zustand wiederum die Gleichungen (2) und (3) anwenden, wenn wir in ihnen für A den jedesmaligen veränderlichen Werth dieser GröÙe substituiren.

Was hingegen die GröÙe $B = \frac{2}{15} \rho \cdot \pi \int_0^R d \frac{r^4 f(r)}{dr} dr$ betrifft,

so ist leicht zu sehen; dafs sie die Differenz der beiden Werthe von $\frac{2}{15} \rho \cdot \pi r^4 f(r)$ bildet, wenn in ihnen successive $r = R$ und $r = 0$ gesetzt wird; für $r = R$ wird nach unserer ursprünglichen Annahme $f(R)$, eine GröÙe, welche gegenüber allen kleineren Werthen von r entsprechenden Werthen dieser Function vernachlässigt werden kann, mithin reducirt sich B auf den Werth von $-\frac{2}{15} \rho \cdot \pi r^4 f(r)$, wenn darin $r = 0$ gesetzt wird, wodurch aber keineswegs auch B gleich Null wird, wie manche anzunehmen scheinen; B kann vielmehr, wie man sieht, alle möglichen endlichen, unendlich kleinen und unendlich großen Werthe, je nach der Beschaffenheit der Function f erhalten, B ist der Ausdruck für den Gränzwertb von $-\frac{2}{15} \rho \cdot \pi r^4 f(r)$, wenn darin r einen immer kleineren Werth erhält; man sieht auch, dafs dieser Gränzwertb, da wir der Zertheilung der Materie nirgends eine willkürliche Gränze setzen können, ganz unabhängig von dem Dichtigkeitszustande einer Masse ist, und nicht mit dieser wie A sich verändert; B ist für eine chemisch homogene Masse (und mit solchen haben wir es zunächst nur zu thun) unter allen mechanischen Aenderungen ihrer Dichtigkeit eine Constante, die wir als die *chemische Constante* der Masse bezeichnen wollen.

Gehen wir von einem bestimmten Dichtigkeitszustande

einer Masse aus, welchem die Gröfse der Molecularspannung A_0 entspricht und lassen eine in allen Richtungen gleiche Dichtigkeitsänderung von beliebiger endlicher Gröfse, eine allgemeine lineare Ausdehnung α eintreten, so wird durch diese Aenderung die Molecularspannung A_0 in A verwandelt. Läßt man nun von diesem neuen Dichtkeitszustande aus eine neue aber sehr kleine nach allen Richtungen gleiche Linearausdehnung $\Delta\alpha$ eintreten und bezeichnet die entsprechende Zunahme der Molecularspannung A durch ΔA , so ergibt sich aus den Gleichungen (2)

$$(4) \dots \Delta A = (5B - 4A)\Delta\alpha,$$

welche Gleichung man, da die Aenderungen ΔA und $\Delta\alpha$ sehr kleine Gröfßen sind, indem man für ΔA , dA und für $\Delta\alpha$, $\frac{d\alpha}{1+\alpha}$ setzt, in eine wirkliche Differentialgleichung zwischen A und α verwandeln kann. Dann ergibt sich aus $dA = (5B - 4A)\frac{d\alpha}{1+\alpha}$ durch Integration und indem man berücksichtigt, daß für $\alpha = 0$, $A = A_0$ ist,

$$(5) \dots A = \frac{1}{4}B - (\frac{1}{4}B - A_0)(1 + \alpha)^{-4}$$

Im Falle das System der Verschiebungen u , v , w in einer Masse von der Art ist, daß durch dasselbe eine nach allen Richtungen gleiche Dilatation oder Compression stattfindet, läßt sich die damit verbundene Aenderung der Molecularspannung $A - A_0$ also immer vollkommen genau bestimmen, die Verdichtung oder Verdünnung mag groß oder klein seyn; in allen anderen Fällen (bei ungleicher Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen) geben uns die Gleichungen (2) nur die angenäherten Werthe für kleine Dilatationen in den entsprechenden Axenrichtungen.

Die Gleichung (5) bildet die Grundlage für die Entwicklung der Wärmeerscheinungen und namentlich der damit zusammenhängenden Elasticitätsgesetze der Gase und Dämpfe.

Um nun, bevor wir weiter gehen, in Bezug auf die Vorzeichen und relative Gröfse der Werthe A und B in

den verschiedenen Dichtigkeitszuständen einer Masse eine bestimmte Vorstellung zu haben, so will ich annehmen, daß der Mittelpunkt des Coordinatensystems im Innern der Masse liege, daß ferner das prismatische Element von der Grundfläche ε , dessen Gleichgewicht wir betrachten, immer auf der positiven Seite der Coordinaten liege, so daß eine Linearausdehnung in der Masse immer eine Vergrößerung der positiven Coordinaten aller Theile mit sich führt und umgekehrt. Aus der Gleichung (4) folgt, daß wenn P eine von außen auf die Oberfläche ε wirkende Kraft ist, die wir einen *Zug* oder einen *Druck* nennen, je nachdem sie die positiven Coordinaten der Theile des prismatischen Elementes zu vergrößern oder zu verringern strebt, und P im ersten Falle positiv, im zweiten Falle negativ setzen — daß dann die Relation

$$-P = (5B - 4A)\Delta\alpha$$

stattfinden muß, wenn nach der kleinen Linearausdehnung $\Delta\alpha$ die Masse vermöge des äußeren Druckes im Gleichgewicht bleiben soll. Nun ist es aber eine allgemeine Eigenschaft aller Körper, fester, flüssiger und gasförmiger, unter dem Einflusse irgend einer äußeren nach allen Richtungen gleich starken *Druckes* P eine neue Gleichgewichtslage anzunehmen, welche stets von einer Zusammenziehung begleitet ist; d. h. einem negativen Werthe von P entspricht immer ein negativer Werth von $\Delta\alpha$; folglich muß, damit die obige Relation statfinde, $5B - 4A$ unter allen Umständen und für alle Körper eine negative Größe seyn. Wenn daher, wie wir vorläufig annehmen, B eine positive Größe ist, so kann der Werth von A , je nach den verschiedenen Dichtigkeitszuständen der Masse, zwischen den Werthen $+\infty$ und $+\frac{5}{4}B$ variiren; es wird sich später zeigen, daß B bei allen Körpern positiv seyn muß.

Betrachten wir nun ein rechtwinkliges Parallelepipied, dessen Flächen den Coordinatenebenen parallel liegen und lassen in der ganzen Masse desselben die constanten aber in den verschiedenen Axenrichtungen ungleichen kleinen

Linearausdehnungen $\frac{du}{dx} = \alpha$, $\frac{dv}{dy} = \beta$, $\frac{dw}{dz} = \gamma$ eintreten, welchen durch die entsprechenden äusseren Drucke P^x , P^y , P^z das Gleichgewicht gehalten wird, so lassen sich die Gleichungen (2) schreiben:

$$-P^x = A\alpha + (B-A)(3\alpha + \beta + \gamma)$$

$$-P^y = A\beta + (B-A)(\alpha + 3\beta + \gamma)$$

$$-P^z = A\gamma + (B-A)(\alpha + \beta + 3\gamma)$$

Diesen Gleichungen zufolge existirt immer für ein gegebenes System kleiner Linearausdehnungen α , β , γ ein bestimmtes System äusserer Drucke P^x , P^y , P^z und nur ein Einziges, ebenso umgekehrt für ein gegebenes System von Drucken ein einziges System von Linearausdehnungen; allein diese Gleichungen sagen keineswegs, dass die Anwendung eines gegebenen Systems äusserer Drucke P^x , P^y , P^z in der Wirklichkeit überhaupt immer ein entsprechendes System von Linearausdehnungen hervorbringe, welche in irgend einem Zeitpunkte der Bewegung den obigen Gleichungen entsprechen und somit Gleichgewicht hervorzubringen im Stande wären; es kann im Gegentheil recht wohl möglich seyn, dass in keinem Zeitpunkte der Bewegung gerade die gleichzeitige Existenz der drei entsprechenden Linearausdehnungen eintrete. Die Aufgabe für drei gleichzeitig eintretende Drucke P^x , P^y , P^z , die jedem Zeitpunkte entsprechenden Linearausdehnungen zu finden und zu untersuchen, ob darunter ein bestimmtes System vorkomme, welches den obigen Bedingungen genüge, ist genau genommen eine rein dynamische und ihre Lösung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft; allein wir sind im Stande die Frage nach dem möglichen Gleichgewichte bei einem gegebenen Systeme äusserer Drucke durch eine einfache Betrachtung von einer bestimmten Bedingungsgleichung zwischen den drei Drucken und den Grössen A und B abhängig zu machen.

Eliminirt man nämlich aus den obigen drei Gleichungen α und β , so reduciren sie sich auf

$$(6) \quad P^x + \frac{B-A}{2B-A}(2P^y - P^z - P^x) = -(5B-4A)\gamma.$$

Beindet sich nun das Parallelepipid im Gleichgewicht vermöge der Kräfte P^x , P^y , P^z und der gleichzeitig stattfindenden Linearausdehnungen α , β , γ und man läßt eine der Kräfte, z. B. P^x um eine sehr kleine Gröfse dP^x wachsen, wo man sich P^x als ein an die untere Fläche des Parallelepipeds angehängtes Gewicht vorstellen kann, während die beiden andern Kräfte unverändert bleiben, so muß eine noch so kleine Vergrößerung jenes Gewichtes nothwendig eine positive Zunahme von γ , $d\gamma$ hervorbringen; es muß also der Differentialquotient $\frac{dP^x}{d\gamma} = -\frac{(5B-4A)(2B-A)}{4B-3A}$ positiv seyn, wenn die Masse vermöge der drei gleichzeitigen Kräfte P^x , P^y , P^z in stabilem Gleichgewicht seyn soll; wäre er negativ, so läge die Gleichgewichtslage für die Drucke P^x , P^y , $(P^x + dP^x)$ jenseits der Linearausdehnung γ , d. h. es müßte die Vermehrung des angehängten Gewichtes P^x eine Contraction in dieser Richtung hervorbringen, um die Gleichgewichtslage herbeizuführen, was unmöglich ist. Dieselbe Bedingung und dieselben Werthe erhält man für die Differentialquotienten $\frac{dP^x}{d\alpha}$ und $\frac{dP^y}{d\beta}$.

Nach dem oben Gesagten kann der Werth von A nur zwischen $+\infty$ und $+\frac{5}{4}B$ schwanken; diese Schwankung wird durch die Temperatur der Masse dargestellt; unter allen Umständen bleibt also $5B-4A$ negativ; wenn man aber den Werth von A durch Temperaturerhöhung von sehr großen Werthen allmählich zu kleineren Werthen herabsinkend sich vorstellt, so wird, sobald A den Werth $2B$ erreicht, ein Zeichenwechsel des Differentialquotienten eintreten und es wird kein Gleichgewicht mehr stattfinden können, ausgenommen den Fall, daß $2P^x - P^y - P^z = 0$ werde, denn dann reducirt sich nach Gleichung (6) der Differentialquotient auf den Werth $-(5B-4A)$, welcher unter allen Umständen positiv bleibt; ebenso findet ein Zeichenwechsel für die Differentialquotienten $\frac{dP^x}{d\alpha}$, $\frac{dP^y}{d\beta}$ statt, wenn $(2B-A)=0$ wird, ausgenommen den Fall, wenn resp. $2P^x - P^y - P^z = 0$ und $2P^y - P^x - P^z = 0$ wer-

den; diese drei Bedingungen werden aber nur gleichzeitig erfüllt, wenn man $P^x = P^y = P^z$ hat; sobald also die Masse durch Erhöhung der Temperatur für ihre Molecularspannung den Werth $2B$ erreicht, kann sie nur dann vermöge drei noch so kleiner Drucke auf ihre den Coordinatenebenen parallelen Oberflächen im Gleichgewichte seyn, wenn diese Drucke, sie mögen positiv oder negativ seyn, einander gleich sind; eine solche Masse nennen wir aber eine flüssige; und da wir sehen, daß für $P^x = P^y = P^z$ auch $\alpha = \beta = \gamma$, d. h. die linearen Ausdehnungen wie die Drucke im Innern der ganzen Masse nach allen Richtungen einander gleich werden, so stellt der obige Satz das Grundgesetz der Hydrostatik dar.

Es läßt sich dieser Satz noch auf eine andere anschaulichere, wenn gleich nicht ganz so strenge Weise entwickeln.

Wenn in einem Parallelepiped die drei Linearausdehnungen α , β , γ stattfinden, so wird die Gesamtmolecularwirkung auf drei prismatische Elemente, welche auf den drei Oberflächen des Parallelepipeds senkrecht stehen, gewisse kleine Zunahmen resp. ΔA^x , ΔA^y , ΔA^z erfahren, welche sich den Gleichungen (2) zufolge durch

$$\Delta A^x = A\alpha + (B - A)(3\alpha + \beta + \gamma)$$

$$\Delta A^y = A\beta + (B - A)(\alpha + 3\beta + \gamma)$$

$$\Delta A^z = A\gamma + (B - A)(\alpha + \beta + 3\gamma)$$

ausdrücken lassen. Wenn nun auf die betreffenden Oberflächen drei äußere Drucke P^x , P^y , P^z gleichzeitig zu wirken anfangen, indem sich die Masse in einem natürlichen Zustande befindet, d. h. vor den Linearausdehnungen α , β , γ , so werden in irgend einem Zeitpunkt t , von dem ersten gleichzeitigen Auftreten der äußeren Drucke an gerechnet, die Linearausdehnungen α , β , γ stattfinden, denen die Zunahmen der Molecularwirkungen ΔA^x , ΔA^y , ΔA^z entsprechen und wir dürfen annehmen, daß in dem folgenden kleinen Zeitabschnitte dt die gleichzeitigen Zunahmen von α , β , γ , $d\alpha$, $d\beta$, $d\gamma$ proportional den Kraftsummen resp. $P^x + \Delta A^x$, $P^y + \Delta A^y$, $P^z + \Delta A^z$ seyen, so daß die Producte dieser

Größen in die Länge der Zeit dt die respectiven Zunahmen von α, β, γ darstellen, wenn sie noch mit einem constanten positiven Coëfficienten δ multiplicirt werden.

Man hat also:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \delta(P^x + \Delta A^x); \quad \frac{d\beta}{dt} = \delta(P^y + \Delta A^y); \quad \frac{d\gamma}{dt} = \delta(P^z + \Delta A^z);$$

und wenn man für $\Delta A^x, \Delta A^y, \Delta A^z$ die obigen Werthe einsetzt:

$$\frac{1}{\delta} \frac{d\alpha}{dt} = P^x + A\alpha + (B-A)(3\alpha + \beta + \gamma)$$

$$\frac{1}{\delta} \frac{d\beta}{dt} = P^y + A\beta + (B-A)(\alpha + 3\beta + \gamma)$$

$$\frac{1}{\delta} \frac{d\gamma}{dt} = P^z + A\gamma + (B-A)(\alpha + \beta + 3\gamma)$$

worin α, β, γ Functionen von A sind, A und B constante Größen.

Die Integration dieses Systems simultaner linearer Differentialgleichungen ergiebt, wenn man berücksichtigt, daß für $t=0$, $\alpha=\beta=\gamma=0$ und $\frac{d\alpha}{dt}=P^x$; $\frac{d\beta}{dt}=P^y$; $\frac{d\gamma}{dt}=P^z$ stattfinden, die Werthe von α, β, γ , so wie die Werthe von $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \frac{d\gamma}{dt}$ in irgend einem Zeitpunkt der Bewegung

$$(7) \left\{ \begin{aligned} \alpha &= \frac{\frac{1}{3}(2P^x - P^y - P^z)}{2B-A} \cdot e^{\frac{\delta(2B-A)t}{3}} + \frac{\frac{1}{3}(P^x + P^y + P^z)}{5B-4A} \cdot e^{\frac{\delta(5B-4A)t}{3}} \\ &\quad + \frac{(3A-4B)P^x - (A-B)(P^y + P^z)}{(5B-4A)(2B-A)} \\ \beta &= \frac{\frac{1}{3}(2P^y - P^x - P^z)}{2B-A} \cdot e^{\frac{\delta(2B-A)t}{3}} + \frac{\frac{1}{3}(P^x + P^y + P^z)}{5B-4A} \cdot e^{\frac{\delta(5B-4A)t}{3}} \\ &\quad + \frac{(3A-4B)P^y - (A-B)(P^x + P^z)}{(5B-4A)(2B-A)} \\ \gamma &= \frac{\frac{1}{3}(2P^z - P^x - P^y)}{2B-A} \cdot e^{\frac{\delta(2B-A)t}{3}} + \frac{\frac{1}{3}(P^x + P^y + P^z)}{5B-4A} \cdot e^{\frac{\delta(5B-4A)t}{3}} \\ &\quad + \frac{(3A-4B)P^z - (A-B)(P^x + P^y)}{(5B-4A)(2B-A)} \end{aligned} \right.$$

und

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{3} \delta (2P^x - P^y - P^z) e^{\delta(2B-A)t} + \frac{1}{3} \delta (P^x + P^y + P^z) e^{\delta(5B-4A)t}$$

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{1}{3} \delta (2P^y - P^x - P^z) e^{\delta(2B-A)t} + \frac{1}{3} \delta (P^x + P^y + P^z) e^{\delta(5B-4A)t}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{3} \delta (2P^z - P^x - P^y) e^{\delta(2B-A)t} + \frac{1}{3} \delta (P^x + P^y + P^z) e^{\delta(5B-4A)t}$$

Für $t=0$ reduciren sich, wie es seyn muß, diese Gleichungen auf $\alpha=\beta=\gamma=0$ und $\frac{d\alpha}{dt}=P^x$, $\frac{d\beta}{dt}=P^y$, $\frac{d\gamma}{dt}=P^z$; für $t=\infty$ müssen sich die Werthe von α , β , γ auf die nicht mit Exponentialgrößen behafteten Glieder obige Ausdrücke reduciren, wenn Gleichgewicht stattfinden soll, wie es die Gleichungen (2) erfordern, d. h. es müssen die Exponenten $\delta(2B-A)$ und $\delta(5B-4A)$ negative Größen seyn; bei der letzteren Größe ist dies immer der Fall, bei der ersteren nicht mehr, sobald $A =$ oder $> 2B$ wird; dann werden die Werthe von α , β , γ mit zunehmender Zeit t ohne Ende ebenfalls immer zunehmen und es wird nie Gleichgewichtszustand eintreten können, ausgenommen in dem Falle, daß die Coefficienten $(2P^x - P^y - P^z)$, $(2P^y - P^x - P^z)$, $2P^x - P^y - P^z$ einzeln gleich Null sind, was nur stattfindet, wenn $P^x=P^y=P^z$ gesetzt werden kann; was uns wiederum auf die Definition des flüssigen Aggregatzustandes und auf den Grundsatz der Hydrostatik führt. Ebenso wie die Größen α , β , γ werden auch die Kräfte $\frac{d\alpha}{dt}$, $\frac{d\beta}{dt}$, $\frac{d\gamma}{dt}$, welche die Summen der gesamten Molecularwirkungen und des äußeren Druckes in Bezug auf jedes prismatische Element in der Oberfläche des Parallelepipeds darstellen, für $t=\infty$ ebenfalls bis ins Unendliche wachsen, so lange die Exponenten nicht *beide* negativ werden; sobald aber nicht bloß $(5B-4A)$, sondern auch der Exponent $(2B-A)$ negativ bleibt, so verschwinden

die Werthe von $\frac{d\alpha}{dt}$, $\frac{d\beta}{dt}$, $\frac{d\gamma}{dt}$ für $t = \infty$ und es tritt Gleichgewicht ein, so daß die Gleichungen $P^x - \Delta A^x = 0$, $P^y - \Delta A^y = 0$, $P^z - \Delta A^z = 0$ erfüllt werden, wie es die Bedingungen des Gleichgewichts (2) erfordern.

Sind für $A > 2B$ die Drucke P^x , P^y , P^z nicht einander gleich, so wird nicht allein an der Fläche des geringeren Druckes ein Weichen aller materiellen Theile stattfinden, sondern da dann auch im Innern in jedem Punkte der Masse wie an den Oberflächen, auf welche die stärkeren Drucke wirken, die Drucke nach verschiedenen Richtungen hin verschieden sind, so wird auch an jedem Orte ein Ausweichen aller Theile nach den Richtungen des schwächeren Druckes hin stattfinden, welches sofort mit dem Auftreten noch so kleiner Drucke beginnt, und die letzteren daher eigentlich nie zur Wirkung gelangen läßt; daher die absolute Beweglichkeit und Verschiebbarkeit aller Theile einer flüssigen Masse, welche ihre Haupteigenschaft bildet. Der Fundamentalsatz der Hydrostatik, welcher aussagt, daß eine flüssige Masse in allen ihren Theilen nur im Gleichgewicht seyn kann, wenn in jedem ihrer Punkte der Druck nach allen Richtungen derselbe ist, wurde bisher als einfacher Erfahrungssatz oder als unbeweisbares Axiom und Definition des flüssigen Zustandes angenommen, und aus ihm alle Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung flüssiger Körper abgeleitet; hier ist nun aus der Wirkungsweise der Molecularkräfte der Beweis gegeben, daß ein solcher Zustand für alle Körper dann eintreten muß, wenn die Molecularspannung einen gewissen Werth erreicht, d. h. wenn die Temperatur der Masse bis zu einem bestimmten Punkte gestiegen ist.

Wie in den obigen Werthen von α , β , γ der Exponent $(2B - A)$ den Uebergang der Körper aus dem festen in den tropfbarflüssigen Zustand ausdrückt, so wird man auch leicht erkennen, daß der zweite Exponent $(5B - 4A)$ in besonderer Beziehung zu dem gasförmigflüssigen Zustande der Körper stehen muß.

Wirkt nämlich eine nach allen Richtungen gleiche äussere Kraft P auf eine Masse, welche im Anfange der Bewegung die Molecularspannung A hat, so ergibt sich, da in diesem Falle die Kraft und die eintretende Linearausdehnung α beliebig gross gesetzt werden können, die Vermehrung der Molecularspannung nach jeder Richtung aus (5) $\Delta A = A - A_0 = \frac{5}{3}B - A[1 - (1 + \alpha)^{-4}]$ und wenn wir hier ebenfalls die in einem sehr kleinen Zeitabschnitte Δt entstehende kleine Linearausdehnung $\Delta \alpha$ proportional der Summen der wirkenden Kräfte $(P + \Delta A)$ setzen und für $\Delta t, dt$, für $\Delta \alpha, \frac{d\alpha}{1 + \alpha}$ substituiren, wo die Grösse α im Nenner von $\frac{d\alpha}{1 + \alpha}$ nicht mehr gegen die Einheit vernachlässigt werden kann, wie dies oben bei der Bildung der Differentialgleichungen für die kleinen aber ungleichen Linearausdehnungen α, β, γ geschehen ist, da jetzt α und P beliebige Grössen annehmen können, — so erhält man, wenn δ denselben constanten Coëfficienten wie oben vorstellt

$$\frac{1}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = P + \frac{5}{3}B - A[1 - (1 + \alpha)^{-4}]$$

und daraus durch Integration, in der man berücksichtigt, dass für $t = 0$ auch $\alpha = 0$ ist, die Gleichung

$$(8) \quad (1 + \alpha)^4 (P + \frac{5}{3}B - A) = \frac{5}{3}B - A + P \cdot e^{\delta(P + \frac{5}{3}B - A)t}$$

Für eine negative Kraft P , d. h. für einen äusseren *Druck*, wird also der Exponent immer negativ bleiben, also auch immer Gleichgewicht stattfinden für $t = \infty$; für ein positives P hingegen, d. h. für einen Zug, der grösser ist als $(5B - 4A)$ ist kein Gleichgewicht möglich, d. h. die ganze Masse wird sich dann durch Diffusion ins Unendliche ausbreiten. Einen Zug vermögen wir mit gewöhnlichen Mitteln nicht an eine flüssige Masse anzubringen; allein die Wärme, d. h. die Molecularwirkung der in höherer Temperatur befindlichen umgebenden Massen wirkt ganz in derselben Weise ausdehnend wie ein an alle Theile der Oberfläche angebrachter Zug, wenn wir daher die positive *Kraft*

P als eine Wirkung der Wärme auffassen, so sagt die obige Gleichung, daß sobald die den Zug P ersetzende Temperaturerhöhung den Werth $(5B - 4A)$ überschreitet, die Masse ins Unendliche diffundirt und nirgends eine Gleichgewichtslage erreichen kann. Wirkt aber aufer dem durch Wärme effectuirten Zuge P noch ein Druck, d. h. eine Kraft $-p$ auf alle Theile der Oberfläche einer Masse, wie wir dieselbe immer durch künstliche Mittel wirken lassen können, und ist $-p$ von der Beschaffenheit, daß der Exponent $4P - p + 5B - 4A$ negativ bleibt, so sieht man leicht, daß vermöge dieses Druckes $-p$, auch bei jeder beliebigen Temperaturerhöhung, d. h. bei noch so großen P eine Gleichgewichtslage der Massentheile erreicht werden muß; und darin scheint der wesentliche Unterschied zwischen den tropfbar-flüssigen und den gasförmig-flüssigen Zuständen einer Masse zu liegen, daß bei jenen das Gleichgewicht unter dem Einflusse der Wärmewirkung allein sich herstellt, bei dem gasförmigen Zustande aber nur unter gleichzeitiger Mitwirkung eines äußeren Druckes, welcher der ausdehnenden Wirkung der Wärme entgegenarbeitet; ein solcher äußerer Druck ist im Allgemeinen durch den Widerstand der Gefäßwände oder an freien Oberflächen durch den *atmosphärischen Druck* bedingt.

Diese Andeutung über die Natur des gasförmigen Zustandes möge hier genügen; eine ausführliche Darstellung desselben muß ich für eine spätere Gelegenheit vorbehalten.

Aus dem durch die Gleichungen (7) gegebenen Werthe für α , β , γ ersieht man, daß wenn $2B - A$ negativ, d. h. wenn die Masse im festen Aggregatzustande befindlich ist und die im Allgemeinen ungleichen Drucke P , P' , P'' auf ihre den Coordinatenebenen parallelen Oberflächen wirken, die Gleichgewichtslage genau genommen erst nach einem unendlich großen Zeitraume vollkommen erreicht wird, daß aber, wegen der logarithmischen Form der Functionen α , β , γ in ihrer Abhängigkeit von der Zeit t , schon nach einem sehr kurzen Zeitraume t , diese Functionen Werthe

erhalten, welche von ihren Endwerthen in der vollkommenen Gleichgewichtslage für $t = \infty$ nur um ein sehr Geringes verschieden sind; daher die grofse Geschwindigkeit, mit der eine äufseren Drucken oder Zügen unterworfenen Masse ihre neue Gleichgewichtslage scheinbar augenblicklich annimmt; dennoch hat man in vielen Fällen beobachtet, dafs nach einem gewissen kleinen Zeitraume die Linearausdehnungen α, β, γ , wie es die obigen Gleichungen verlangen, fortfahren sich um sehr kleine Gröfsen zu verändern und dafs sich kein bestimmter Zeitpunkt angeben läfst, in welchem vollkommene Ruhe in der ganzen Masse eingetreten; diese letztere Eigenschaft der festen Körper hat man die elastische Nachwirkung genannt; man sieht aus den Gleichungen (7), dafs die elastische Nachwirkung für dieselben Körper um so gröfser wird, je kleiner der Exponent $(2B - A)$, d. h. je näher die Massen ihrem Schmelzpunkte kommen.

Die von mir oben entwickelte Vorstellungsweise, nach welcher der Einflufs der Temperaturerniedrigung gänzlich auf die Wirkung eines äufseren Zuges resp. Druckes auf die Oberfläche zurückgeführt werden könne, scheint einem gewichtigen Einwurfe zu unterliegen, wenn man bemerkt wie schnell jede Masse vermöge eines sich gleichbleibenden mechanischen Druckes ihre neue Gleichgewichtslage erreicht, verglichen mit der langsamen und bei verschiedenen Körpern so verschiedenen Weise, in welcher die Ausgleichung der Temperaturungleichheiten zwischen Körpern ungleicher Temperatur stattfindet; eine Beobachtung, die in der verschiedenen *Wärmeleitungsfähigkeit* der Körper ihren Ausdruck findet; allein man mufs bedenken, dafs die mechanischen Drucke im ersten Falle während der ganzen Dauer der Bewegung vollkommen *constante* Gröfsen sind, dafs hingegen im zweiten Falle, wenn diese Drucke als Wärmewirkungen der umgebenden Massen von verschiedener Temperatur aufgefaßt werden, diese Wirkungen während der ganzen Dauer der Bewegung durch die Rückwirkung des erwärmten Körpers in jedem Zeitpunkte ihre

Gröfse ändern, indem die Temperaturquelle bei jeder noch so geringen Wärmeabgabe an einen anderen Körper ihre Temperatur immer um eine aequivalente Gröfse erniedrigt als diejenige des kälteren Körpers erhöht wird; die Kraft P , als Wirkung der Wärme umgebender Massen gedacht, ist also nicht constant, wie ein mechanischer Druck, sondern selbst Function von den in jedem Zeitpunkte stattfindenden Linearausdehnungen beider Massen, mithin auch Function von der Zeit t ; aus diesem Grunde kann es daher nicht unmöglich seyn, dafs wenn in den Differentialgleichungen, die auf die Ausdrücke (7) und (8) führten P ebenfalls wie AA eine Function von t darstellt, die Integration dieser Gleichungen für die Linearausdehnungen in irgend einem Zeitpunkte Werthe ergeben würde, die keineswegs Exponentialfunctionen von t enthalten, sondern eine nur langsam mit t convergirende Reihe darstellen würden, woraus sich auf einen bedeutenden Unterschied in der Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichtes in beiden Fällen schliessen läfst.

Die Gleichungen (2) sagen aus, dafs es für ein beliebiges System äufserer Drucke auf die drei Oberflächen eines rechtwinklichen Parallelepipeds immer ein System kleiner Linearausdehnungen gebe, vermittelt deren, *wenn die letzteren ein Mal eingetreten sind*, Gleichgewicht in der ganzen Masse stattfinden mufs, aus der Gleichung (6) und dem Werthe des Differentialquotienten

$$\frac{dP^s}{dy} = - \frac{(5B-4A)(2B-A)}{4B-3A}$$

haben wir ferner nachgewiesen, dafs unter der gleichzeitigen Wirkung der Drucke P^s , P^r , P^s das den Gleichungen (2) entsprechende System von Linearausdehnungen immer eintreten wird, so lange $2B-A$ eine negative Gröfse ist, die obigen Drucke, mögen beschaffen seyn, wie sie wollen. Von dieser Regel findet jedoch eine Ausnahme statt; man wird nämlich bemerken, dafs der Werth von $\frac{dP^s}{dy}$ kein genauer Werth ist, wenn $2B-A$ eine sehr kleine Gröfse ist. Da nämlich in den Gleichungen (2), aus welcher jener Dif-

ferentialquotient abgeleitet ist, die Glieder höherer Ordnung fortgelassen sind, so würde auch, wenn man dieselben mit berücksichtigen wollte, der Werth von $\frac{dP^s}{d\gamma}$ noch Glieder enthalten müssen, die mit den Ersten und höheren Potenzen von α, β, γ multiplicirt sind; diese Glieder können vernachlässigt werden, wie wir es bisher gethan haben, so lange der Quotient $-\frac{(5B-4A)(2B-A)}{4B-3A}$ verhältnissmässig sehr viel gröfser ist als die mit irgend einer Potenz der Linearausdehnungen behafteten Glieder; diefs findet aber nicht mehr statt, sobald $(2B-A)$ sehr klein wird, also jener Quotient selbst von der Ordnung der ersten Potenz der Linearausdehnungen wird; es müssen alsdann, um den genauen Werth von $\frac{dP^s}{d\gamma}$ zu erhalten, in der Entwicklung der Gleichungen (2) noch die Glieder der zweiten Ordnung mit berücksichtigt werden, was ebenfalls geschehen mufs, wenn zwar $(2B-A)$ nicht einen kleinen Werth hat, die Linearausdehnungen α, β, γ hingegen, wie die äufseren Drucke so stark werden, dafs man die von den Gliedern zweiter Ordnung herrührenden Werthe in den Gleichungen (2) und noch weit mehr in dem daraus abgeleiteten Werthe $\frac{dP^s}{d\gamma}$ nicht mehr vernachlässigen darf.

Um in den Gleichungen (2) die Glieder zweiter Ordnung mit einzuschliessen, ist es hinreichend, in der Entwicklung des Ausdruckes für die Elementarwirkung zweier Massentheile nach den Verschiebungen u, v, w , zerlegt z. B. nach der z Axe

$$mm'f(r+\Delta r)\frac{z'-z+w'-w}{r+\Delta r}$$

$$f(r+\Delta r)=f(r)+\Delta r\frac{df(r)}{dr}+\frac{1}{2}\Delta r^2\frac{d^2f(r)}{dr^2}$$

und ebenso für $\frac{\Delta r}{r}$ den genaueren Werth

$$\frac{\Delta r}{r}=\frac{x'-x}{r}+\frac{u'-u}{r}+\frac{y'-y}{r}+\frac{v'-v}{r}+\frac{z'-z}{r}+\frac{w'-w}{r}+\frac{(u'-u)}{r^2}+\frac{1}{2}\frac{(v'-v)^2}{r^2}+\frac{1}{2}\frac{(w'-w)^2}{r^2}-\frac{1}{2}\frac{(\Delta r)^2}{r}$$

zu setzen.

In der so bewerkstelligten Entwicklung von

$$mm'f(r+\Delta r)\frac{z'-z+w'-w}{r+\Delta r}$$

können dann die Glieder von höherer als der zweiten Ordnung weggelassen werden; ebenso können wir, da wir vorläufig nur das Gleichgewicht einer rechtwinklich parallelepipedischen Masse betrachten, auf deren Flächen die in der ganzen Ausdehnung dieser Flächen constanten äußeren Drucke P^x , P^y , P^z wirken, mithin die Verschiebungen u , v , w nur Funktionen der entsprechenden gleichnamigen Coordinaten resp x , y , z sind, d. h. $u = \alpha x$; $v = \beta y$; $w = \gamma z$; die sämtlichen ungleichnamigen sechs Differentialquotienten $\frac{du}{dy}$, $\frac{du}{dz}$, $\frac{dv}{dx}$, = 0 setzen und für die gleichnamigen Differentialquotienten $\frac{du}{dx}$, $\frac{dv}{dy}$, $\frac{dw}{dz}$ ihre Werthe α , β und γ substituieren.

Vollzieht man sämtliche einzelne Integrationen in derselben Weise wie früher, so verwandelt sich die dritte der Gleichungen (2) in

$$\begin{aligned} -P^x &= A\gamma + (B-A)(\alpha + \beta + 3\gamma) + (B-A)\left(\frac{48}{14}\gamma^2\right. \\ &\quad \left.+ \frac{4}{14}\alpha^2 + \frac{4}{14}\beta^2 + \alpha\gamma + \beta\gamma\right) + C\left(\frac{30}{14}\gamma^2 + \frac{6}{14}\alpha^2 + \frac{6}{14}\beta^2\right. \\ &\quad \left.+ \frac{4}{14}\alpha\beta + \frac{12}{14}\alpha\gamma + \frac{12}{14}\beta\gamma\right). \end{aligned}$$

worin zur Abkürzung

$$\frac{2}{15}\rho \cdot \pi \int_0^R r^3 \left(\frac{1}{2} r^2 \frac{d^2 f(r)}{dr^2} - r \frac{df(r)}{dr} + f(r) \right) dr = C$$

gesetzt worden ist; für die beiden anderen Gleichungen (2) erhält man analoge Ausdrücke, wenn man in dieser für P^x resp. P^y und P^z ; für γ resp. α und β ; und sofort substituirt. Die Größe C läßt sich durch eine einfache Bemerkung auf die bekannten Größen B und A zurückführen. Im Falle nämlich $\alpha = \beta = \gamma$ werden, reduciren sich alle drei Gleichungen auf eine Einzige, welche offenbar identisch mit derjenigen seyn muß, welche man erhält, wenn man aus der Gleichung (5) den Werth von

$$A - A_0 = -P = (\frac{5}{3}B - A)(1 - [1 + \alpha]^{-1})$$

bis auf die zweite Potenz von α genau entwickelt, woraus man

$$-P = (5B - 4A)\alpha - (5B - 4A)\frac{10}{4}\alpha^2$$

erhält; aus der Vergleichung dieses Werthes von $-P$ mit demjenigen, welcher aus den drei obigen Gleichungen hervorgeht, wenn man $P^x = P^y = P^z = P$ und $\alpha = \beta = \gamma$ setzt, ergibt sich $C = (\frac{32}{10}A - \frac{37}{10}B)$ und diesen Werth von C in die obigen Werthe von P^x, P^y, P^z eingesetzt, erhält man, anstatt der Gleichungen (2) die genaueren

$$(9) \left\{ \begin{aligned} -P^x &= (3B - 2A)\alpha + (B - A)\beta + (B - A)\gamma \\ &\quad + \alpha^2(3A - \frac{57}{14}B) + (\beta^2 + \gamma^2)(A - \frac{17}{14}B) \\ &\quad + (\alpha\beta + \alpha\gamma)(2A - \frac{34}{14}B) + \beta\gamma(A - \frac{16}{14}B) \\ -P^y &= (3B - 2A)\beta + (B - A)\alpha + (B - A)\gamma \\ &\quad + \beta^2(3A - \frac{57}{14}B) + (\alpha^2 + \gamma^2)(A - \frac{17}{14}B) \\ &\quad + (\alpha\beta + \beta\gamma)(2A - \frac{34}{14}B) + \alpha\gamma(A - \frac{16}{14}B) \\ -P^z &= (3B - 2A)\gamma + (B - A)\alpha + (B - A)\beta \\ &\quad + \gamma^2(3A - \frac{57}{14}B) + (\alpha^2 + \beta^2)(A - \frac{17}{14}B) \\ &\quad + (\alpha\gamma + \beta\gamma)(2A - \frac{34}{14}B) + \alpha\beta(A - \frac{16}{14}B). \end{aligned} \right.$$

Um die Anwendung dieser Formeln auf ein rechtwinkliges Parallelepipèd zu vereinfachen, beschränken wir uns auf den gewöhnlichen und fast allein vorkommenden Fall, daß die Masse nur von einem Drucke oder Zuge P in der Richtung der Längensaxe z gedehnt oder comprimirt werde, daß hingegen die den xz und yz Ebenen der Coordinaten parallelen Oberflächen gänzlich frei seyen, wodurch

$P' = P'' = 0$, $\alpha = \beta$ werden mithin die Gleichungen (9) sich reduciren auf:

$$-P = (3B - 2A)\gamma + 2(B - A)\alpha + \alpha^2(3A - \frac{25}{7}B)$$

$$\gamma^2(3A - \frac{57}{14}B) - \alpha\gamma(4A - \frac{34}{7}B)$$

und

$$0 = (4B - 3A)\alpha + (B - A)\gamma + \alpha^2(6A - \frac{54}{7}B)$$

$$+ \gamma^2(A - \frac{17}{14}B + \alpha\gamma(3A - \frac{25}{7}B)).$$

Da wir nach dem Obengesagten die genaueren Gleichungen (9) anstatt der Gleichungen (2) nur in dem Falle anzuwenden haben, wenn $2B - A$ eine sehr kleine Gröfse wird, so ist es erlaubt, in allen Gliedern der zweiten Ordnung anstatt A den Werth $2B$ einzusetzen, da der hiedurch begangene Fehler nur von der dritten Ordnung wird und uns so eine grofse Vereinfachung in der Rechnung und Uebersichtlichkeit der erhaltenen Endresultate erlaubt; dann erhält man aus der zweiten der obigen Gleichungen durch Auflösung nach α

$$(10) \quad \alpha = -\frac{(B - A)}{4B - 3A}\gamma + \frac{9}{28}\gamma^2;$$

der andere Wurzelwerth für α ist nicht brauchbar, indem derselbe sehr grofsen Linearausdehnungen α und γ entspricht. Setzt man diesen Werth von α in die Erste der obigen Gleichungen ein und entwickelt wie früher den Differentialquotienten $\frac{dP}{d\gamma}$, so erhält man den genaueren Werth

$$\frac{dP}{d\gamma} = -\frac{(5B - 4A)(2B - A)}{4B - 3A} - \frac{9}{14}B\gamma$$

oder wenn man für γ den angenäherten Werth von P substituirt

$$\frac{dP}{d\gamma} = -\frac{(5B - 4A)(2B - A)}{4B - 3A} + \frac{(4B - 3A)B}{(5B - 4A)(2B - A)}P \cdot \frac{9}{14}$$

für $P = \frac{14}{9} \frac{1}{B} \cdot \left(\frac{(5B - 4A)(2B - A)}{4B - 3A} \right)^2$ wird also $\frac{dP}{d\gamma}$ sein Zei-

chen wechseln und dann keine Gleichgewichtslage der Masse stattfinden, d. h. es muß das Parallelepipet in der Richtung seiner Länge *zerreißen*, und zwar der Theorie nach zu gleicher Zeit in allen Punkten seiner Längensaxe, in der Wirklichkeit aber wegen der nicht zu vermeidenden Ungleichheiten des Querschnittes an demjenigen Punkte zuerst, wo der Querschnitt am dünnsten ist, wo also P zuerst seinen relativ größten Werth erreicht; dieser Werth von P ist, wie man sieht, immer positiv, d. h. ein fester Körper kann nur durch ein an seine Längensaxe gehängtes Gewicht zerrissen, nicht aber durch einen in dieser Richtung allein wirkenden Druck — P zermalmt werden, da in letzterem Falle für jeden negativen Werth von P der Differentialquotient $\frac{dP}{d\gamma}$ positiv bleibt, so lange als $2B - A$ überhaupt noch von Null verschieden und negativ ist.

Umgekehrt, wenn nach der Längensaxe des Parallelepipeds keine äussere Kraft wirkt, auf die zwei Seitenflächen, parallel der xz und yz Ebene der Coordinaten hingegen zwei gleich große Drucke oder Züge, so wird $P^x = 0$, $P^x = P^y = P$, und wiederum $\alpha = \beta$, und die Gleichungen (9) geben:

$$\begin{aligned} 0 &= (3B - 2A)\gamma + 2(B - A)\alpha + \gamma^2(3A - \frac{57}{14}B) \\ &\quad + \alpha^2(3A - \frac{25}{7}B) + \alpha\gamma(4A - \frac{33}{7}B) \\ -P &= 4B - 3A)\alpha + (B - A)\gamma + \alpha^2(6A - \frac{54}{7}B) \\ &\quad + \gamma^2(A - \frac{17}{14}B) + \alpha\gamma(3A - \frac{25}{7}B) \end{aligned}$$

hieraus zieht man

$$\alpha = -\frac{(3B - 2A)}{2(B - A)}\gamma + \frac{27}{56}\gamma^2$$

und

$$\frac{dP}{d\gamma} = \frac{(5B - 4A)(2B - A)}{2(B - A)} + \frac{9}{14}B\gamma$$

oder auch wenn γ durch P ausgedrückt wird,

$$\frac{dP}{d\gamma} = \frac{(5B - 4A)(2B - A)}{2(B - A)} + \frac{18}{14} \cdot \frac{B \cdot (B - A)}{(5B - 4A)(2B - A)} P$$

d. h. wenn

$$P = -\frac{14}{9B} \left(\frac{(5B-4A)(2B-A)}{2(B-A)} \right)^2$$

ist, so wechselt der Differentialquotient $\frac{dP}{d\gamma}$, der hier wegen der Bedeutung von P als auf der Richtung der Linear- ausdehnung γ senkrecht stehender Druck immer negativ seyn muß, wenn die Gleichgewichtslage erreicht werden soll — sein Zeichen, wird positiv, wodurch die Erreichung des Gleichgewichtszustandes unmöglich gemacht ist; dieß kann aber, wie man sieht, nur bei einem negativen Werthe von P , d. h. bei einem *Drucke* stattfinden. Ein Parallelepiped kann also nie durch auf seine Seitenflächen angebrachte Züge *zerrissen* werden, wie dieß nach seiner Längenrichtung durch ein an seine Längenaxe gehängtes Gewicht möglich ist, wohl aber können Seitendrucke es *zermalmen*, was wiederum durch einen einzigen nach der Längenaxe wirkenden Druck nicht möglich war; und da die obigen Formeln im Allgemeinen nur für kleine Werthe von $(2B-A)$ gelten, so ergibt sich, daß der Zug, durch welchen eine Masse nach ihrer Längenrichtung zerrissen wird und der Druck P , durch welchen sie nach ihrer transversalen Richtung zermalmt wird, nahezu dieselben numerischen Größen haben, welche die *absolute Festigkeit* der Masse ausdrücken, die aber, wie man sieht, mit der GröÙe der Molecularspannung A , d. h. mit der Temperatur, veränderlich ist; im Grunde ist auch ein Zermalmen nach transversaler Richtung nichts Anderes als ein Zerreißen nach normaler Richtung, und beide Vorgänge können als eine Verflüssigung der Masse an dem Punkte des geringsten Querschnittes angesehen werden.

Man erkennt aus Gleichung (10), daß, wenn nur eine einzige äußere Kraft nach der Längenrichtung des Parallelepipeds wirkt, im Gleichgewichtszustande immer ein bestimmtes Verhältniß, angenähert der Bruch $-\frac{(B-A)}{4B-3A}$ zwischen jeder der Transversalcontractionen und der Longitudinalausdehnung stattfindet; dieß Verhältniß soll nach

Poisson's Theorie immer $= -\frac{1}{4}$ seyn; Wertheim's Versuche ergeben es ziemlich nahe $= -\frac{1}{3}$; aus der hier gegebenen Theorie folgt, daß dieß Verhältniß überhaupt mit der Temperatur veränderlich ist, daß es aber bei allen festen Körpern, da A hier immer zwischen den Gränzen $+\infty$ und $+2B$ liegen muß, nur innerhalb der Werthe $-\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{3}$ schwanken kann; indem der erstere Werth nur für den Schmelzpunkt gilt. Um die letztere Theorie zu prüfen, füge ich hier einige Reihen der Wertheim'schen Versuche bei, in welchen neben einander die zusammengehörigen Werthe von α und γ eines jeden Versuches gegeben und daraus in der dritten Verticalreihe der Quotient $\frac{\alpha}{\gamma}$ berechnet ist, jedoch nur diejenigen Versuche, in welchen die Linearausdehnung γ den Werth $\frac{1}{100}$ nicht übersteigt, da unsere Formeln überhaupt nur für kleine Gestaltveränderungen Gültigkeit haben.

Versuche an quadratischen Kautschuckstäben (d. Ann. Bd. 78, S. 385):

γ	α	$\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{B-A}{4B-3A}$
0,004351	0,002881	0,66
0,012427	0,00823	0,66
0,02129	0,007613	0,36
0,024066	0,008436	0,35
0,03614	0,013992	0,39
0,04261	0,01152	0,27
0,051176	0,01728	0,34
0,06695	0,0214	0,32
0,1045	0,0470	0,45

Man sieht, daß die Kleinheit der zu messenden Größen keine große Genauigkeit gestattet, daß sich aber dennoch im Allgemeinen der Quotient $\frac{\alpha}{\gamma}$, wie es die Theorie verlangt, zwischen den Gränzen 0,5 und 0,33 hält.

Ebenso erhält Wertheim aus Versuchen mit Messingröhren für das Verhältniß der Volumausdehnung zur Längenausdehnung, welches nach der Poisson'schen Theorie

immer $= \frac{1}{2}$ seyn sollte, nach der hier gegebenen Entwicklung aber zwischen den Werthen 0 und $\frac{1}{3}$ schwanken kann, in drei Versuchen den Quotienten 0,32, und in vier Versuchen an Glasröhren schwankt dieser Quotient zwischen 0,30 und 0,38; entschieden aber geht schon aus diesen Versuchen die Unrichtigkeit der Poisson'schen Theorie hervor.

Ich will schliesslich noch die Lösung eines hierher gehörenden Problems geben, nämlich die Gestaltveränderung, welche eine Hohlkugel, deren innerer Radius R , deren äußerer Radius R' ist, erleidet, wenn sie von innen und von außen den Drucken resp. P und P' ausgesetzt ist. Setzen wir den Anfangspunkt der Coordinaten in den Mittelpunkt der Hohlkugel, so wird jedes Massentheilchen, dessen Coordinaten x, y, z sind, dessen Abstand vom Mittelpunkte $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist, nur eine Verschiebung U in der Richtung dieses Radius r erleiden können; mithin wird man $u = U \frac{x}{r}$; $v = U \frac{y}{r}$; $w = U \frac{z}{r}$ setzen können, oder auch $u = \frac{df U dr}{\partial x}$; $v = \frac{df U dr}{\partial y}$; $w = \frac{df U dr}{\partial z}$, wo U nur eine Function von r seyn kann; aus den letzten Werthen von u, v, w folgt $\frac{du}{dy} = \frac{dv}{dx}$; $\frac{du}{dz} = \frac{dw}{\partial x}$; $\frac{dv}{dz} = \frac{dw}{dy}$, und wenn man diese Werthe in die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichtes (1) einsetzt, so reduciren sich diese drei Gleichungen auf die Einzige:

$$\frac{d\left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right)}{dx} = \frac{d\left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right)}{dy} = \frac{d\left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right)}{dz} = 0,$$

mithin $\frac{du}{\partial x} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = \theta$, wo θ eine noch zu bestimmende Constante bedeutet; daraus erhält man

$$\frac{du}{\partial x} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = \theta = \frac{dU}{dr} + 2 \frac{U}{r},$$

und durch Integration, wenn C eine zweite Constante bedeutet $U = \frac{\theta}{3} r - \frac{C}{r^2}$; woraus man

$$u = \frac{\theta}{3}x - \frac{Cx}{r^3}; \quad v = \frac{\theta}{3}y - \frac{Cy}{r^3}; \quad w = \frac{\theta}{3}z - \frac{Cz}{r^3}$$

zieht und die Gleichungen des Gleichgewichtes (2) geben
z. B. für den Punkt $x=0, y=0, z=R$

$$-P = (5B - 4A)\frac{\theta}{3} + (2B - A)\frac{2C}{R^3}$$

Ebenso wird für den entsprechenden Punkt in der äußeren
Fläche $x=0, y=0, z=R'$

$$-P' = (5B - 4A)\frac{\theta}{3} + (2B - A)\frac{2C}{R'^3};$$

woraus man die Werthe der Constanten θ und C immer
finden kann.

Für $P=P'$ muß $C=0$ werden, also wird dann für den
Punkt $x=0, y=0, z=R, u=0, v=0, w=\frac{\theta}{3}R$, und da
man $\frac{\theta}{3} = -\frac{P}{5B-4A}$ findet, so wird durch die Wirkung
der beiden Drucke P der Radius R in $R\left(1 - \frac{P}{5B-4A}\right)$ ver-
wandelt, also wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die
Kraft P einen Druck vorstellt und also negativ ist, so wird
der innere Halbmesser der Kugel in dem Verhältnisse von
 $1:1 - \frac{P}{5B-4A}$, also der Inhalt ungefähr in dem Verhält-
niß von $1:1 - \frac{3P}{5B-4A}$ verkleinert. Es muß daher auch
ein Verhältniß der Drucke P und P' geben, mit welchem
der Inhalt der Kugel unverändert bleibt; dies findet man,
wenn man für $x=0, y=0, z=R, w=\frac{\theta}{3}R - \frac{CR}{R^3}=0$
setzt, woraus man $C = \frac{\theta}{3}R^3$ zieht; ebenso wird dann
 $-P = \theta(2B - A)$ und für das verlangte Verhältniß von P
und P' erhält man die Bedingung

$$P_i = P + \frac{2}{3}\theta(2B - A)\left(\frac{R}{R'}\right)^3$$

oder auch

$$P_i = \frac{P}{3} \left[(5B - 4A)(3B - 2A) - (2B - A)\left(\frac{R}{R'}\right)^3 \right].$$

Der Fall, in welchen der innere und der äußere Druck

einander gleich sind, also eine Verringerung des Inhaltes stattfindet, hat seine Anwendung in den Versuchen mit dem Piezometer, mittelst dessen man die Zusammendruckbarkeit der Flüssigkeit bestimmt; um aus der scheinbaren Zusammendruckbarkeit, welche die Gestaltsveränderung des Gefäßes in sich einschließt, die absolute Zusammendruckbarkeit zu berechnen, hat man eine der hier angegebenen Formeln anzuwenden, da die zu diesem Zwecke von Poisson gegebene Correctionsformel, wie es sich auch durch die Versuche von Regnault und Wertheim gezeigt hat, unrichtig ist.

Die kubische Zusammendruckbarkeit der Flüssigkeiten mittelst eines Druckes P , welche nach unserer Theorie durch

$\frac{3P}{5B-4A}$ dargestellt wird, ist also mit der Temperatur veränderlich, und muß, wie die Formel zeigt, mit steigender Temperatur, d. h. mit abnehmendem A , größer werden, da $5B-4A$ immer negativ bleiben muß; durch die Versuche von Regnault und Grassi ist diese Eigenschaft der Flüssigkeiten für alle, mit Ausnahme des Wassers, bestätigt worden. Da aber in diesen Versuchen die Zusammendrückung durch comprimirt Luft bewerkstelligt wird, die unmittelbar mit dem Wasser in Berührung tritt, so kann es wohl möglich seyn, daß die beim Wasser bemerkte Anomalie durch eine Aufnahme von atmosphärischer Luft verursacht wird.

Außer den hier gelösten Problemen giebt es noch eine Menge hierher gehöriger Aufgaben, deren Lösung jedoch schon von anderen Bearbeitern dieses Gegenstandes und namentlich von Lamé, bewerkstelligt worden ist, und in ihren Resultaten nicht wesentlich modificirt werden, wenn man sie mittelst der hier gegebenen Formeln behandeln will.

Im Allgemeinen sieht man, daß wenn das System der Verschiebungen u, v, w in bestimmten Functionen von x, y, z gegeben ist, man durch Einsetzen dieser Werthe in die Gleichungen (1), (2) und (3) alle übrigen unbekannten

Größen $P^x, P^y \dots$ unmittelbar bestimmt findet und damit die Aufgaben in jeder Beziehung gelöst werden. Diefs ist jedoch nur bei wenigen Aufgaben der Fall. Gewöhnlich ist nur die Form der Functionen u, v, w im Allgemeinen, zuweilen auch nur eine Differentialgleichung zwischen den Größen u, v, w und x, y, z vorhanden; dann muß aber wenn die Aufgabe nicht überhaupt unbestimmt bleiben soll, eine entsprechende Anzahl von Bedingungen in Bezug auf die Beschaffenheit der äußeren Drucke $P^x, P^y, P^z \dots$ gegeben seyn.

Aufgaben dieser Art werden sich immer in der Weise lösen lassen, daß man die Functionen u, v, w mittelst unbestimmter Coëfficienten nach den Potenzen von x, y, z geordnet darstellt, indem man

$$u = a'x + b'y + c'z + d'x^2 \dots$$

$$v = a''x \dots$$

$$w = a'''x \dots$$

setzt, aus diesen Gleichungen die Ersten und Zweiten Differentialquotienten bestimmt, dieselben in die Gleichungen (1), (2) und (3) einsetzt und durch die Verbindung der so erhaltenen Gleichungen mit den in der Aufgabe gegebenen Bedingungsgleichungen die noch unbestimmten Größen $a', b', c' \dots$ vollkommen bestimmt.

Diese Art von Lösung tritt namentlich in der Theorie von der Biegung und Torsion elastischer Platten und Stäbe ein, welche ich in einer bald folgenden zweiten Abhandlung ausführlich behandeln werde.

Dresden, im Juni 1857.

VII. *Ueber eine neue, vollkommen gefahrlose Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff; von R. Böttger.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. ans d. Jahresbericht d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1855 bis 1856).

Der Phosphor, obwohl der Klasse der Metalloide angehörend und als vollkommener Nichtleiter der Elektricität bekannt, zeigt dessen ungeachtet in seinem Verhalten zu gewissen Metallsalzlösungen, ein so außerordentlich starkes Reductionsvermögen, daß man beinahe versucht werden möchte, ihn zu den Elektricitätsleitern zu rechnen, begabt mit Eigenschaften, die wir, wie z. B. beim Zink und Eisen, bisher nur bei stark elektro-positiven Metallen zu finden gewohnt waren. Gedenken wir nur der Eigenschaft, sich inmitten einer Goldchloridlösung in verhältnißig kurzer Zeit auf seiner ganzen Oberfläche mit einer rein metallischen, spiegelglänzenden, nicht selten *liniendicken* Schicht Goldes zu bekleiden. Es ist in der That etwas ganz Leichtes, durch Einlegen von aus Phosphor geformten Gegenständen, in eine concentrirte Lösung von Goldchlorid, dieselben in wenigen Tagen so stark und dauerhaft zu vergolden, daß ein solches Verfahren in manchen Fällen vielleicht mit Vortheil wird benutzt werden können, um Schmucksachen aller Art, gleich galvanoplastisch erzeugten Relieffiguren, in der aller kürzesten Zeit und mit verhältnißmäßig geringen Kosten zu gewinnen. Man hat dabei nur nöthig, den als Kern gedienten Phosphor, nachdem der Goldüberzug eine hinreichende Dicke erlangt hat, durch schwaches Erwärmen unter Wasser und durch nachheriges schließliches Behandeln mit Schwefelkohlenstoff aus der Goldhülle zu entfernen.

Nicht minder bekannt ist die Eigenschaft des Phosphors, aus Kupfersalzen regulinisches, fest zusammenhängendes Kupfer mit Leichtigkeit abzuscheiden. Meines Wissens

hat aber bis jetzt noch Niemand versucht, das Verhalten des Phosphors zu Salzsolutionen, insbesondere zu Kupfersalzen, *in der Siedhitze*, näher zu studiren. Eine solche Untersuchung gab mir bereits vor Jahren schon Veranlassung zur Entdeckung einer neuen, besonders in theoretischer Beziehung höchst interessanten, völlig gefahrlosen und überaus leichten Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase. Ueberschüttet man nämlich in einer gewöhnlichen Porcellanschale wohlgereinigten, d. h. durch Behandeln einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, seines weissen Ueberzuges beraubten, Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol, und erhitzt dann über einer gewöhnlichen Spirituslampe den Inhalt der Schale bis nahe zum Kochen, so gewahrt man Folgendes: Zuerst sieht man metallisches Kupfer sich abscheiden, kurze Zeit darauf verändert sich die Farbe des Kupfer-Phosphorgemisches, und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint wasserhell und ungefärbt. Wiederholt man nun das Kochen mit erneuerten Kupfervitriollösungen, indem man von Zeit zu Zeit den immer dunkler gefärbt werdenden Niederschlag mit einem Pistill *tüchtig zerrührt*, um den Phosphor, besonders die noch von Kupfer eingehüllten Partikelchen, auf die Kupfervitriollösung gehörig einwirken lassen zu können, so tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo aller Phosphor in ein schmutzig grauschwarz aussehendes Pulver verwandelt ist. Stüsst man dieses Pulver auf einem Filter auch noch so lange aus, so zeigt es dessenungeachtet bei näherer Prüfung eine *saure Reaction*; bringt man es schliesslich, nach oft wiederholtem Aussüßen, schnell zwischen mehrfach zusammengelegte Lagen von Fließpapier, befreit es hierauf mittelst einer Presse von der noch anhängenden Feuchtigkeit und setzt es in einem solchen halbtrocknen Zustande den directen Sonnenstrahlen während eines warmen Sommertages, oder überhaupt einer Temperatur von etwa 30 bis 36° R. einige Minuten lang aus, so sieht man es, unter allmählicher Annahme einer olivengrünen Farbe, *oft von selbst sich entzünden*.

Dieses ursprünglich schmutzig grauschwarz aussehende, un-
gemein leicht sich höher oxydirende Pulver ist ein Gemisch
von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupfer-
oxyd; es hat in schwach befeuchtetem Zustande einen fa-
den, erdigen Geruch. Behandelt man es in der Siedhitze
anhaltend mit einer durch etwas Schwefelsäure angesäuer-
ten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, so sieht man die
darüber stehende Flüssigkeit sich nach und nach intensiv
dunkelgrün färben'), während *reines grauschwarz* aussehendes
Phosphorkupfer unangegriffen zurückbleibt.

Dieses reine Phosphorkupfer läßt sich sehr leicht, ohne
sich zu säuern, aussüßen. Die ungefärbte, sehr saure, was-
serhelle Flüssigkeit, welche nach der Behandlung einer
Kupfervitriollösung mit Phosphor zurückbleibt, besteht le-
diglich aus Schwefelsäure, phosphoriger Säure und etwas
Phosphorsäure.

Ganz analog dem schwefelsauren Kupferoxyd, verhält
sich das neutrale essigsäure Kupferoxyd bei der Behand-
lung mit Phosphor in der Siedhitze, nur dafs bei letzterem
Salze allemal zu Anfange der Reaction sich etwas unlös-
liches phosphorsaures Kupferoxyd abscheidet; da indess
gleichzeitig Essigsäure in Freiheit tritt, so verschwindet der
Niederschlag bald wieder und man erhält bei öfterer Er-
neuerung jenes Kupfersalzes, schliesslich ebenfalls ein
schmutzig grauschwarz aussehendes Gemisch von Phosphor-
kupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd. Bei einer
gleichen Behandlung von Phosphor mit einer Auflösung
von Kupferchlorid, sieht man *kein* Kupfer entstehen, son-
dern das Chlorid wird gänzlich in Kupferchlorür über-
geführt.

Kocht man das reine Phosphorkupfer anhaltend mit

- 1) Aus der dunkelgrünen Lösung schießt in der Kälte zuerst schwefelsau-
res Kupferoxydkali an, das man aber kaum als solches erkennen würde,
wenn man es nicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren von
dem mechanisch eingeschlossenen phosphorsauren Chromoxyd befreite.
Aus der Mutterlauge erhält man dann späterhin noch Chromalaun, und
zuletzt resultirt nichts weiter als unkrystallisirbares saures phosphorsau-
res Chromoxyd.

Salzsäure, so löst sich ein geringer Theil davon auf, unter Entwicklung nicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases und Bildung von Kupferchlorür, aus welchem ein Ueberschufs von Kali gelbes Kupferoxydhydrat abscheidet. Schüttelt man das Phosphormetall mit Wasser und Jod, so erhitzt sich das Gemisch sehr stark, das Phosphorkupfer verwandelt sich in weißes Kupferjodür und die abfiltrirte ungefärbte, wasserhelle Flüssigkeit erweist sich als ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Reibt man gleiche Gewichtstheile reines Phosphorkupfer mit chloresauerm Kali zusammen, was ohne alle Gefahr zu bewerkstelligen ist, wickelt das Gemisch in Papier und schlägt mit einem Hammer sehr stark darauf, so explodirt es nicht, sondern entzündet sich ganz ruhig und ohne Knall.

Um die Zusammensetzung dieses Phosphorkupfers zu ermitteln, verwandelte ich dasselbe unter Behandlung mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure in Kupferchlorid, kochte dies mit destillirtem Zink, bis die Flüssigkeit vollkommen wasserhell und ungefärbt erschien, süßte das reducirte Kupfer gehörig aus, trocknete es, brachte es alsdann in eine Kugelhöhre und leitete, während der Erhitzung derselben, einen Strom getrockneten Wasserstoffgases darüber; ich erhielt hierbei aus 4,62 Grm. Phosphorkupfer 3,45. Grm. Kupfer.

Es besteht mithin aus:

	Berechnet.	Gefunden.
3 Cu = 96	75,35	74,67
P = 31,4	24,65	25,33
<u>127,4</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Dieses reine, auf nassem Wege bereitete Drittel-Phosphorkupfer sowohl, wie das oben erwähnte Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd hat nun, meinen Beobachtungen zufolge, die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Ueberschütten von ganz fein gepulvertem *Cyankalium* (Liebig's Salz) und schwachem Benetzen mit Wasser, augenblicklich, unter Entwicklung leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases, bei gewöhn-

licher Temperatur, zu zersetzen; dasselbe gibt within ein bequemes Mittel an die Hand, sich dieses Gas in größerer Menge, auf eine völlig gefahrlose und leichte Weise zu bereiten; man braucht zu diesem Zwecke nämlich nur eine Kupfervitriollösung in der Siedhitze vollständig durch Phosphor zu zersetzen, und das dabei resultirende feuchte grauschwarze Pulver (ein Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd, welches unter Wasser aufbewahrt, zu Phosphorwasserstoffgasentwickelungen stets vorrätig gehalten werden kann) in irgend einem passenden Gefäße mit fein gepulvertem Cyankalium in Contact zu bringen. Die Entwicklung des Gases beginnt augenblicklich, jedes Gasbläschen entzündet sich, an die Luft tretend, unter Verbreitung des bekannten ringförmigen Nebels, und in der resultirenden Flüssigkeit löst sich, nach völliger Zersetzung des Gemisches, Kaliumkupfercyanur und cyansaures Kali nachweisen. Sonderbar, daß bei Aufeinanderwirkung von *Phosphorkupfer* und *Aetzkali* oder *Aetznatron* keine *Phosphorwasserstoffgasentwickelung* eintritt. Benetzt man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium, statt mit Wasser, mit 80procentigem Alkohol, so entwickelt sich ein nicht von selbst sich entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Ueberdeckt man ein Schälchen, worin diese Gasentwickelung eingeleitet und unterhalten wird, mit einem Blatt Papier, welches mit einer Höllensteinlösung beschrieben worden, so treten die Schriftzüge, selbst wenn sie bereits auf dem Papier völlig eingetrocknet waren, blitzeschnell in schöner intensiv schwarzer Farbe hervor. Diese schwarzen, aus Phosphorsilber bestehenden Schriftzüge können gewissermaßen als unvertilgbar gelten, indem sie der Einwirkung von in Wasser gelöstem Cyankalium, Aetzkali, von Chlorkalksolution, desgleichen der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure u. s. w. vollkommen widerstehen. In der Galvanoplastik wird man, da Phosphorsilber ein ausgezeichnet guter Elektricitätsleiter ist, zur Leitendmachung zarter, nicht leitender Gegenstände, wie Blätter, Blumen, Käfer u. dgl.

dieses Verhalten einer Höllesteinlösung zu nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgase vielfach benutzen können.

Kocht man *amorphen Phosphor*, auch noch so anhaltend, mit einer gesättigten Kupfervitriollösung, so verwandelt er sich doch nur *scheinbar* in Phosphorkupfer; jedes Partikelchen umkleidet sich nämlich mit einer *unendlich dünnen Hülle* von schwärzlich grauem Phosphorkupfer (wohl nur in Folge von Spuren beigemengten krystallinischen Phosphors), während das Innere, selbst des kleinsten Partikelchens, unveränderter amorpher Phosphor bleibt. Man findet dies leicht, indem man das zarte schwärzlich graue Pulver mit Salzsäure überschüttet, dann einige Tropfen Salpetersäure zusetzt und erhitzt; sobald unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe ein Angriff erfolgt, sieht man augenblicklich die schwärzliche Farbe des Pulvers in eine granatrothe sich verwandeln. Wenn man nun, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, das Ganze mit einer größeren Menge Wasser überschüttet, um einem ferneren Angriffe des Pulvers vorzubeugen, es dann aussüßt und trocknet, so ergibt sich aus seinem näheren Verhalten zu anderen Körpern, z. B. zu chlorsaurem Kali, womit es beim noch so leisen Zusammenreiben aufs heftigste detonirt etc., dafs es unveränderter amorpher Phosphor ist. Eine Behandlung des fabrikmäfsig dargestellten amorphen Phosphors mit einer Kupfervitriollösung in der Wärme dürfte vielleicht geeignet seyn, demselben jede Spur beigemischten krystallinischen Phosphors zu entziehen, ihn auf diese Weise vor Säuerung zu schützen und ihn somit in einen *völlig gefahrlosen Handelsartikel* zu verwandeln. Bei Behandlung des gewöhnlichen Phosphors mit anderen Salzsolutionen in der Siedhitze habe ich folgende Beobachtungen gemacht. Kocht man anhaltend eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Phosphor, so entsteht *kein* Phosphornickel, sondern der Phosphor erscheint nur auf seiner Oberfläche schwärzlichgrau angelaufen, von einer Spur reducirten Nickels; mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul gekocht, färbt sich der Phosphor gar nicht, sondern

bleibt völlig unverändert, desgleichen bei der Behandlung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd. Unter einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd färbt sich der Phosphor in der Siedhitze schwach grau, jedoch ohne sich in Phosphorblei zu verwandeln. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt beim Kochen und öfterem Erneuern der Silbersolution (um das entstehende Product vor der stets freiwerdenden Salpetersäure zu schützen) mit Phosphor, schwarzes Phosphorsilber, welches jedoch, ähnlich wie Phosphorkupfer, mit Cyankalium behandelt, *kein* Phosphorwasserstoffgas in Freiheit treten läßt. Auflösungen von Chromoxyd-, Antimon-, Zink- und Cadmiumsalzen werden beim Kochen mit Phosphor nicht zersetzt.

VIII. *Ueber das Brechungsvermögen einiger Salzlösungen; von P. Kremers.*

Den Brechungsexponenten (n) und die Dichtigkeit (d) eines Körpers hat man bisher durch die Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ in Relation gesetzt und diesen Werth bekanntlich Brechungsvermögen genannt. Mit Hülfe dieser Formel hat man gar manches Brechungsvermögen berechnet, ohne dafs es indels gelungen wäre, ein allgemeingültiges Gesetz aufzustellen. Es wäre nun wohl möglich, dafs genannte Formel, wenn nur innerhalb wohlbestimmter Gränzen angewandt, nichtsdestoweniger doch einige bemerkenswerthe Resultate liefern könnte. Ich habe daher diesen Werth für die verschiedenen Salzlösungen berechnet, deren Brechungsexponenten ich früher (Bd. 101, S. 133) gemeinschaftlich mit Beer für die Temperatur 16—18° C. bestimmte. Die

specifischen Gewichte der Salzlösungen wurden durch graphische Interpolation aus den Werthen erhalten, welche ich für die Temperatur 19°,5 C. beobachtet und an verschiedenen Orten angeführt habe.

Die folgende Tabelle enthält zunächst die Werthe n und d für den Fall, daß 41,5 der überschriebenen wasserfreien Salzatome in je 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst sind.

41,5 Salzatome

	Li Cl	Na Cl	K Cl	Na Br	K Br	Na J	K J
n	1,3622	1,3664	1,3646	1,3813	1,3783	1,4054	1,4028
d	1,086	1,145	1,160	1,282	1,288	1,4035	1,407

Die hieraus für das Brechungsvermögen berechneten Werthe sind im nachfolgenden Schema zusammengestellt und zwar in der Weise, daß der irgend einer Salzlösung entsprechende Werth dort angeführt ist, wo von den horizontalen und verticalen Columnen die beiden aufeinanderfallen, welche durch die Componenten des Salzatoms bezeichnet sind. Auch findet man daselbst die Differenzen (Diff.) angegeben.

41,5 Salzatome.

	Cl	Diff.	Br	Diff.	J
Li	0,788				
Diff.	31				
Na	0,757	49	0,708	13	0,695
Diff.	14		9		7
K	0,743	44	0,699	11	0,688

Um nun mit den vorstehenden Salzlösungen auch die der conjugirten Triade Sr vergleichen zu können, habe ich für erstere mittelst der früher angeführten Formel die Brechungsexponenten berechnet für den Fall, daß 30,9 der überschriebenen wasserfreien Salzatome in je 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst sind. Die Dichtigkeiten wurden wie oben erhalten. Die so gefundenen Werthe sind folgende:

30,9 Salzatome.

	Li Cl	Na Cl	K Cl	Na Br	K Br	Na J	K J
<i>n</i>	1,3550	1,3586	1,3570	1,3701	1,3683	1,3878	1,3871
<i>d</i>	1,066	1,1125	1,125	1,218	1,224	1,314	1,3215
	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ba J
<i>n</i>	1,3669	1,3709	1,3738	1,3775	1,3806	1,3831	1,4059
<i>d</i>	1,1275	1,197	1,2595	1,234	1,2995	1,349	1,454 ¹⁾

Die hieraus für das Brechungsvermögen berechneten Werthe sind hiernächst zusammengestellt.

30,9 Salzatome.

	Cl	Diff.	Br	Diff.	J
Li	0,784				
Diff.	24				
Na	0,760	40	0,720	15	0,705
Diff.	12		7		6
K	0,748	35	0,713	14	0,699

1) BaJ abgeleitet aus Beobachtungen, die später im Zusammenhang mit andern veröffentlicht werden.

30,9 Salzatome.

	Cl	Diff.	Br	Diff.	J
Ca	0,770	43	0,727		
Diff.	35		30		
Sr	0,735	38	0,697		
Diff.	31		20		
Ba	0,704	27	0,677	5	0,672

In jedem der drei vorstehenden Schemata folgen also die einzelnen Werthe sehr regelmässig aufeinander, sie nehmen ab ebensowohl von links nach rechts, als auch von oben nach unten, während nach beiden Richtungen hin das Gewicht der conjugirten Atome zunimmt und gilt genau dasselbe auch von den Differenzen. Ein Vergleich der beiden letzten Schemata zeigt überdies, dass die Werthe der leichtern Triade Na immer grösser sind, als die der schwerern Triade Sr, resp. der homologen Glieder.

Um das Vorangehende kurz zusammenzufassen, so ist das Brechungsvermögen des reinen Wassers (0,774) bis auf eine einzige Ausnahme (Li Cl) grösser als das der Salzlösungen und dem entsprechend nimmt auch das Brechungsvermögen ab mit der Concentration der Salzlösungen. Letzteres wird im Allgemeinen durch die beiden Schemata Na (30,9 und 41,5 Salzatome) bestätigt, doch ist hierbei wieder dieselbe Ausnahme (Li Cl) anzuführen. Das Brechungsvermögen nimmt ferner gleichfalls ab, wenn einzelne Atome durch schwerere substituirt werden, seyen sie nun elektropositiv oder negativ, seyen sie die conjugirten Atome derselben, oder die homologen Atome einer conjugirten Triade. Letzterer Satz gilt noch ohne Ausnahme.

Die Formel $\frac{n^2-1}{d}$ könnte demnach wohl durch eine andere ersetzt werden, welche die besprochenen Ausnahmen fortfallen lässt und übrigens die anderen Erscheinungen ebenso einfach darstellt, wie jene.

Die Formel $\frac{r}{d}$, in welcher $r = \frac{n}{n'}$ ist, nämlich der

Quotient aus dem Brechungsexponenten der Salzlösung (n) und dem des Wassers (n'), möchte wohl zunächst verdienen hier untersucht zu werden, insofern an diese Formel sich ein ebenso bestimmter Begriff knüpft, wie an die vorgenannte. In ihr ist nämlich der Zähler ganz nach Analogie des Nenners gebildet, sofern auch $d = \frac{p}{p'}$ ist, nämlich der Quotient aus dem Gewicht der Salzlösung (p) und dem des Wassers (p'), und wenn die Gewichte bei gleichem Raume, so werden die Brechungsexponenten bei gleichem Winkel miteinander verglichen. Bei Anwendung dieser Formel ist das Brechungsvermögen des Wassers $= 1$ und für das der Salzlösungen erhält man folgende Werthe:

41,5 Salzatome.

	Cl	Diff.	Br.	Diff.	J
Li	0,942				
Diff.	46				
Na	0,896	87	0,809	57	0,752
Diff.	13		6		3
K	0,883	80	0,803	54	0,749

30,9 Salzatome.

	Cl	Diff.	Br.	Diff.	J
Li	0,954				
Diff.	37				
Na	0,917	72	0,845	52	0,793
Diff.	11		6		5
K	0,906	67	0,839	51	0,788

30,9 Salzatome.

	Cl	Diff.	Br	Diff.	J
Ca	0,910	72	0,838		
Diff.	50		40		
Sr	0,860	62	0,798		
Diff.	41		28		
Ba	0,819	49	0,770	44	0,726

Die Formel $\frac{r}{d}$ gestattet also die vorliegenden Erfahrungen in denselben wenigen Worten (*das Brechungsvermögen des Wassers ist größer als das der Salzlösungen und nimmt demgemäß ab mit der Concentration und Substitution schwererer Salzatome*) zusammenzufassen, wie die vorgenannte, ohne daß indess bisher sich irgend eine jener Ausnahmen gezeigt hätte und möchte daher diese Formel einstweilen wohl vor jener einigen Vorzug verdienen ¹⁾.

Wenn $\frac{r}{d}$ mit einer constanten GröÙe, wie etwa mit n' oder mit $n'n$ multiplicirt wird, daraus also die Verhältnisse $\frac{n}{d}$ oder $\frac{n^2}{d}$ entstehen, so können dadurch natürlich obige Regelmäßigkeiten nicht gestört werden. Man wird indess jene Regelmäßigkeiten vergeblich suchen, wenn man Formeln berechnet, die mit vorgenannter in gar keinem nähern Zusammenhange stehen und denen man überdies auch gar keinen bestimmten Begriff beilegen kann, wie etwa die Formeln $\frac{n-n'}{d}$ und $\frac{n-n'}{d-d'}$, daher ich es denn auch für überflüssig erachte, die Resultate dieser Rechnungen hier mitzutheilen.

- 1) Auch die Differenzen der homologen Atome sind regelmäßiger bei Anwendung der Formel $\frac{r}{d}$ als bei der der andern.

IX. Ueber Jodaluminium; von Rudolph Weber.

Die Methode, welche Oersted zuerst 1820 für die Darstellung von trockenem Chloraluminium anwandte, in dem er über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle einen Strom trocknen Chlorgases leitete, ist später von Löwig ¹⁾ auch für die Bereitung von trockenem Bromaluminium benutzt worden; derselbe erhielt die analoge Bromverbindung durch Glühen eines Gemenges von Thonerde mit Kohle in trockenem Bromdampfe.

Trocknes Jodaluminium konnte Wöhler ²⁾ nicht auf ähnliche Weise wie die Chlor- und Bromverbindungen erhalten; die im Verhältniß schwache Affinität des Jod vermochte unter den statthabenden Umständen eine Trennung des Sauerstoffs vom Aluminium nicht zu bewirken.

Den Bemühungen von Deville ist es in neuer Zeit gelungen, das metallische Aluminium in größeren Mengen darzustellen, so daß es jetzt durch den Handel leicht zu beziehen ist. Ein Stück käuflichen Aluminiums gab mir die Anregung eine directe Verbindung von Jod und Aluminium zu versuchen. Hr. Prof. Magnus hatte die Güte mir zu erlauben die nachstehenden Versuche in seinem Laboratorium auszuführen und mir die erforderlichen Apparate anzuvertrauen.

In eine etwa 7^{cm} lange unten geschlossene Glasröhre wurde etwas Feilpulver von metallischem Aluminium gebracht, hierauf trocknes Jod geschüttet und die Röhre dann vor der Glasbläserlampe geschlossen. Man nimmt zweckmäßig 1 Theil Aluminium und 10 bis 11 Theile Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Vereinigung vielleicht nur langsam, das mit dem Aluminium in Berührung stehende Jod adhärirt bald leicht an den Wänden der Röhre

1) Siehe dessen Schrift: Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829, S. 111.

2) Pogg. Ann. Bd. 11, S. 146.

Poggendorff's Annal. Bd. CI.

und löst sich davon durch Klopfen mit Hinterlassung eines braunen Flecks.

Wird die Röhre jetzt mit gehöriger Vorsicht erwärmt, so erfolgt die Vereinigung unter starker Licht- und Wärmeentwicklung, die Körnchen des Aluminiums verbrennen in der Röhre mit prächtig violettem Lichte; das gebildete Jodaluminium erscheint nach dem Erkalten als eine feste Masse durch Jod noch tief braun gefärbt. Wandte man einen kleinen Ueberschufs von Aluminium an, so ist es nur nöthig die Röhre nochmals gelinder zu erhitzen, besonders die Stelle, wo das Metall sich befunden, und das Jod durch die Flamme dahin zu sublimiren, um die Verbindung von überschüssigem Jod zu befreien; dieselbe erscheint dann mit Aluminium gemengt als eine schmutzig weiße krystallinische Masse.

Die Darstellung nach dieser Methode ist ohne Gefahr, nur möchte es rathsam seyn die Glasröhre von $1\frac{1}{2}$ bis 2^{mm} Wandstärke zu wählen, dieselbe unten gut zu verblasen, ganz erkalten zu lassen und das Jod in Stückchen auf das Metallpulver zu schütten ohne es damit zu mengen, die Röhre oben abzuschmelzen und die Erwärmung des übrigen Theils der Röhre möglichst zu vermeiden. In einem Holzgriffe wird die Röhre schräg befestigt, das untere Ende hierauf durch eine Alkohollampe erwärmt, die an eine Schnur befestigt ist und auf diese Weise sich aus der Ferne unter die Röhre führen läßt.

Ist das Aufglühen in der Röhre erfolgt, so können die fernerer Operationen gefahrlos in der Nähe geschehen. Auf diese Weise habe ich mir öfter 3 bis 4 Gramm der Verbindung auf einmal verschafft.

Das gebildete Jodaluminium läßt sich leicht am Ende der Röhre ansammeln; man biegt dann die Röhre etwas vor der Lampe oder wendet gleich anfangs eine gebogene Röhre an, und erhitzt das Jodaluminium, dasselbe schmilzt, geräth leicht ins Sieden und sublimirt in zarten schneeweissen Blättchen in den kälter gehaltenen Theil der Röhre.

Das so von freiem Jod und überschüssigem Aluminium getrennte Jodaluminium bildet blendend weisse Krystallblättchen, welche zu einer höchst liquiden Flüssigkeit schmelzen, die durch ferneres Erwärmen leicht siedet. Nach dem Erkalten bildet dieselbe eine feste, weisse krystallinisch-strahlige Masse. An der Luft raucht die Verbindung stark, zerfließt durch Anziehen von Wasser zu öligen Tropfen, färbt Papier bald purpurroth und löst sich in Wasser unter sehr starker Erhitzung auf. An der Luft erhitzt, zersetzt sie sich sehr leicht; Jod scheidet sich dabei aus, daher ist es kaum möglich, dieselbe unverändert aus einem Rohre in ein anderes einzuschmelzen, etwas ausgeschiedenes Jod braunt stets die Masse. Bringt man in das zweite Rohr einige Körnchen Aluminium und erhitzt dieselben zuerst, so wird die ganze Menge freien Jods absorbiert und die Verbindung ist dann wieder vollkommen weisse zu erhalten.

Die chemische Formel des Jodaluminiums liefs sich nach der Zusammensetzung der analogen Chlor- und Bromverbindungen vorausschen; die Analyse bestätigt die Vermuthung.

Für den Zweck der Analyse wurde die Verbindung in einem etwas längeren Glasrohr in obige Weise dargestellt und vorsichtig an das andere Ende der Röhre sublimirt, dann möglichst zu einer Parthie zusammengeschmolzen, hierauf durch einen Feilstrich das Glasrohr eingeschnitten, das Rohr abgebrochen und schnell mit einem gut schliessenden Kork verschlossen, hierauf gewogen. Die Röhre mit dem Jodaluminium wurde dann in ein mit Wasser bis 4^{cm} Höhe gefülltes Becherglas gebracht; die Reaction zwischen Wasser und dem Jodaluminium erfolgt zwar mit vieler Energie, doch ist hierbei Verlust nicht zu befürchten, wenn man dafür sorgt, dafs das Röhrchen horizontal im Glase liegt; anfangs entweicht eine Luftblase, die aber nur sehr wenig Dämpfe mit sich führt. Das getrocknete Rohr mit Kork wird zurückgewogen.

Aus der Flüssigkeit wurde das Jod durch $\text{Ag}\ddot{\text{N}}$ gefällt, dieselbe durch Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit, die Thonerde dann durch Schwefelammon oder kohlensaures Ammon gefällt.

Drei Analysen gaben hierbei:

Gew. d. Substanz	1,513	1,4725	1,706
Jodsilber	2,611	2,545	2,947
Thonerde	0,203	0,199	0,231

Hieraus findet sich:

Jod	1,410	1,3749	1,588
Aluminium	0,107	0,105	0,123
	1,517	1,4799	1,711

oder auf 100 Th. berechnet:

Jod	93,12	93,37	93,12
Aluminium	7,07	7,10	7,20
	100,19	100,47	100,32

Diesen Berechnungen ist das Atomgewicht für:

Jod = 1585,99 Marignac

Alum. = 341,80 Berzelius

zu Grunde gelegt worden. Das Mittel aus jenen 3 Versuchen ergibt nun:

$$\begin{array}{rcl} \text{Jod} & = & 93,20 \\ \text{Alum.} & = & 7,12 \\ \hline & & 100,32. \end{array}$$

Gehen wir von der Formel:



aus, berechnen nach dieser die Zusammensetzung, so ergibt sich in Vergleich mit den gefundenen Werthen:

	berechnet	gefunden
Jod =	93,10	93,20
Alum. =	6,90	7,12
	100,00	100,32

welche Werthe so wenig von einander abweichen, daß die Formel:



gerechtfertigt erscheinen dürfte.

Verbindungen des Jodaluminiums.

Das Jodaluminium vereinigt sich wie viele der flüchtigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen mit Wasser; es löst sich in Wasser vollständig unter heftiger Erhitzung zu einer klaren Lösung, welche an der Luft durch Ausscheidung von Jod sich schnell bräunt. Auch in absolutem Alkohol ist es löslich. Unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure kann man die wässrige Lösung abdampfen und unter Umständen eine völlig weisse Masse erhalten. Das Jodaluminium wird mit wenig Wasser behandelt, so daß eine klare, ölige Lösung entsteht, dieselbe dann schnell unter die Glocke neben Schwefelsäure gebracht und möglichst vollständig ausgepumpt. Bald bildet sich ein kristallinisch-strahliger Ueberzug, welcher nach kurzer Zeit zu einer emailartigen Masse wird. Durch Berühren mit einem Glasstabe erstarrt dann öfter die noch zähflüssige Masse unter lebhafter Wärmeentwicklung. Die feste Masse hält sich ohne Veränderung in der Glocke neben Schwefelsäure, raucht nicht an der Luft, zerfließt leicht und löst sich ohne Rückstand in Wasser. In einer Glasröhre erhitzt zerlegt sie sich, Wasser, Jodwasserstoff und freies Jod entweichen, Thonerde im Rückstande lassend. Es ist also wahrscheinlich ein Hydrat des Jodids; seine Zusammensetzung näher zu bestimmen habe ich mir noch vorbehalten.

Das Jodaluminium verhält sich wie das analoge Chlorid als elektronegativer Körper und vereinigt sich mit elektropositiven Jodmetallen.

Die Verbindung mit Jodkalium ist leicht rein zu erhalten, ich schlug folgenden Weg zu ihrer Darstellung ein. Reines Jodkalium wurde gepulvert von seinem Decrepitationswasser befreit, in dem geschlossenen Schenkel eines gebogenen Glasrohrs geschüttet. In einer engen Glasröhre war zuvor das Jodaluminium bereitet worden; es wurde das das Jodid enthaltende Ende der Röhre abgeschnitten, in die gebogene Röhre eingelegt, etwas Aluminiumpulver hinzugefügt und vor der Lampe geschlossen.

Zuerst wird der Theil der Röhre, wo das Metall sich befindet, erhitzt, dann die Stelle der Röhre, an welcher das Röhrchen mit dem Jodaluminium sich befindet; letzteres schmilzt, entsendet Dämpfe von Jod, welche jedoch bald vom metallischen Aluminium absorbirt werden. Durch Sublimation treibt man das Jodid jetzt zum Jodkalium, beide verbinden sich leicht. Durch starkes Erhitzen vertreibt man den Ueberschufs des Jodaluminiums.

So bereitet bildet die Doppelverbindung eine wachsglänzende, durchscheinende krystallinische Masse, welche leicht schmilzt, aber sehr schwer flüchtig zu seyn scheint. Durch starkes Erhitzen wird es nicht zerlegt, es entläßt aber einen kleinen Ueberschufs von Jodaluminium sehr schwer, die Temperatur mußte zu diesem Zwecke bis zum Erweichen des Glases gesteigert werden. In Wasser löst es sich ohne Rückstand mit starker Erwärmung auf.

Die Analyse der Doppelverbindung, welche so stark und lange erhitzt worden war, dafs kein Entweichen von flüchtigen Producten mehr merkbar war, geschah wie die des Jodids selbst; das Kali wurde zuletzt durch Verdampfen der Lösung erhalten und als schwefelsaures Kali gewogen. Es fand sich hierbei:

Angew. Subst.	=	1,733	—	2,258
Jod	=	1,535	—	2,001
Aluminium	=	0,092	—	0,118
Kalium	=	0,103	—	0,126
		1,730		2,245

Oder in 100 Theilen:

				Mittel.
Jod	=	88,57	—	88,62 — 88,59
Aluminium	=	5,308	—	5,22 — 5,26
Kalium	=	5,95	—	5,57 — 5,76
		99,828		99,41 99,61.

Gehen wir aus von der Formel:



und berechnen die Zusammensetzung unter dieser Voraussetzung, so ergibt sich, verglichen mit den gefundenen Werthen:

	berechnet	gefunden
Jod	88,42	88,59
Aluminium	4,77	5,26
Kalium	6,81	5,76
	<u>100,00.</u>	<u>99,61.</u>

Die beiden Zahlenreihen weichen wenig von einander ab, so daß die Formel für die Verbindung gelten kann. Die Zahlen lehren, daß ein kleiner Ueberschuß von Jodaluminium der Doppelverbindung beigemischt war.

Mit der Darstellung einiger anderer Doppelverbindungen des Jodids bin ich noch beschäftigt.

X. *Akustische Beobachtungen;* *von F. G. Schaffgotsch.*

In Folge mannichfach abgeänderter Wiederholungen meiner in diesen Annalen (Bd. C, S. 352) kurz zur Anzeige gebrachten akustischen Beobachtung ist es mir gelungen, mehrere neue Thatsachen aufzufinden, welche den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes bilden, und bereits im April d. J. einigermaßen zum Abschlufs gediehen waren, so daß ich, von Hrn. Prof. Poggendorff dazu aufgefordert, es wagen durfte, sie zur Kenntniß der Königl. preuss. Akademie der Wissenschaften zu bringen. Fast alle bis dahin von mir gemachten Erfahrungen finden sich in den gedruckten Monatsberichten der Akademie unterm 30. April kurz zusammengestellt. Seitdem habe ich meine Beobachtungen noch erweitert und es mir namentlich angelegen seyn lassen, die zum Gelingen der Versuche günstigsten Umstände zu erforschen, so wie die erforderlichen Hülfsmittel zu vervollkommen, um denen, die meine Versuche der Wiederholung würdigen wollen, die Arbeit zu erleichtern, denn ich weiß aus Erfahrung, daß dergleichen Wie-

derholungen wegen Nichtbeachtung scheinbar geringfügiger Umstände selbst sehr geschickten Händen mißlungen sind.

Es erscheint mir als das Angemessenste, gegenwärtigen Aufsatz in zwei Abschnitte zu theilen, so daß der erste die schon erwähnte kurze Zusammenstellung *wortgetreu* wiedergiebt, während ich im zweiten außer einigen weniger wichtigen älteren meine neuesten akustischen Erfahrungen, sowie die auf Verfahrungsweise und Geräthschaften bezüglichen Einzelheiten darlege. Die Nachträge des zweiten Abschnitts entsprechen den Versuchsnummern des ersten.

Abschnitt I.

Ein an beiden Enden offenes Glasrohr giebt beim einfachen Anblasen mit dem Munde schwach aber deutlich seinen Grundton, d. h. den ihm als offener Orgelpfeife zukommenden tiefsten Ton. Beim Aufschlagen der flachen Hand auf eine der Mündungen und raschen Zurückziehen giebt das Rohr zwei Töne nach einander, zuerst den Grundton der gedeckten, darauf den schon erwähnten *eine* Octave höheren der offenen Pfeife. Durch Erwärmung werden diese Grundtöne, von denen hier nur der höhere in Betracht kommen soll, bekanntlich erhöht, wie man beim Anblasen eines von außen her oder durch eine im Innern brennende Gasflamme erhitzten Rohres sogleich bemerkt. Es giebt z. B. ein 242^{mm} langes und 20^{mm} weites Rohr, seiner ganzen Länge nach erhitzt, beim Anblasen noch vor Eintritt der Rothgluth einen um eine große Terz erhöhten Ton, nämlich zweigestrichen *gis* statt zweigestrichen *e*. Brennt eine Gasflamme von 14^{mm} Länge und 1^{mm} unterer Breite im Rohr, so steigt sein Ton auf zweigestrichen *fis*. Dieselbe Gasflamme erhöht den Ton eines 273^{mm} langen und 21^{mm} weiten Glasrohres vom zweigestrichenen *d* auf zweigestrichenes *e*.

Diese beiden Rohre, hinfort kurz als *e-Rohr* und *d-Rohr* bezeichnet, haben zu allen folgenden Versuchen gedient, welche Versuche keinen andern Zweck hatten, als eine bekannte und nichts weniger als auffallende Thatsache in

auffallender Weise zu veranschaulichen, nämlich die That-
sache, daß die Luftsäule eines Rohres in Schwingungen
geräth, wenn außerhalb des Rohres sein Grundton oder
ein nahe verwandter Ton, z. B. eine Octave, angestimmt
wird. Das Vorhandenseyn der Luftschwingungen wurde
durch eine Rauchsäule, durch einen Gasstrom und eine
Gasflamme erkennbar gemacht.

1. Ein glimmendes Räucherkerzchen steht dicht unter
dem senkrecht gehaltenen *e*-Rohr und der Rauch zieht als
gleichförmiger Faden durch das Rohr hindurch. Es wird
 $1^m,5$ davon entfernt eingestrichenes *e* gesungen. Der Rauch
kräuselt sich und es sieht so aus, als würde ein Theil des-
selben zur oberen, der andere zur unteren Oefnung des
Rohres hinausgeschleudert.

2. Zwei Gasbrenner, 1^m im Lichten, sind nahe bei
einander auf demselben Leitungsrohr angebracht. Aus bei-
den strömt Leuchtgas; der eine ragt von unten ungefähr
bis zum fünften Theil der Länge des *d*-Rohres in dieses
hinein, auf dem andern brennt ein Gasflämmchen von 3^m
Höhe. $1^m,5$ davon wird eingestrichenes *d* gesungen; das
Flämmchen nimmt augenblicklich an Dicke und Höhe, fol-
glich überhaupt an Umfang um das Vielfache zu, es ström-
t also aus dem äußeren Brenner vorübergehend eine grö-
ßere Gasmenge, was sich nur aus einer Hemmung des
Gasstroms im Innern, d. h. in dem vom Glasrohr umschlos-
senen Brenner erklären läßt.

3. Eine Brennerspitze, 1^m im Lichten, ragt in das
d-Rohr etwa 80^m weit von unten hinein und trägt eine
 14^m lange Gasflamme. $5,6$ Meter davon wird eingestri-
chenes *e* gesungen; die Flamme verlöscht augenblicklich.
Dasselbe geschieht auf eine Entfernung von 7 Metern,
wenn die Flamme nur 10^m hoch ist und eingestrichenes
dis gesungen wird.

4. In der Nähe löscht auch der Ton *gis* die letzt-
gedachte Flamme aus. Geräusche, wie Händeklatschen,
Rücken eines Stuhles, Zuklappen eines Buches haben diese
Wirkung nicht.

5. Eine Brennerspitze, $0^{\text{mm}},5$ im Lichten, ragt 60^{mm} weit von unten in das *d*-Rohr hinein und trägt ein kugelförmiges Gasflämmchen von 3^{mm} bis $3^{\text{mm}},5$ Durchmesser. Durch allmähliches Schließen eines Hahnes wird die Gaszufuhr mehr und mehr beschränkt. Die Flamme wird plötzlich um vieles länger, aber dafür auch schmaler, sie wird annähernd cylindrisch, färbt sich durchweg bläulich und aus dem Rohre erschallt ein durchdringendes zweigestrichenes *d*, das seit 80 Jahren bekannte Phänomen der sogenannten chemischen Harmonika ist eingetreten. Der Hahn wird noch mehr geschlossen, der Ton wird noch stärker, die Flamme noch länger und schmaler, fast spindelförmig, sie verlöscht.

Ganz ähnlich nun, wie das Abschneiden des Gases, wirkt ein gesungenes oder von Instrumenten angegebenes *d* oder eingestrichenes *d* u. s. w. auf die kleine Gasflamme; wobei zu bemerken, daß die Flamme im Allgemeinen um so empfindlicher wird, je kleiner sie ist und je tiefer die Brennerspitze in das Glasrohr hineinragt.

6. Die Flamme im *d*-Rohr ist zwei bis drei Millimeter lang; $16^{\text{m}},3$ (über $51'$ Rh.) von ihr wird eingestrichenes *d* gesungen. Die Flamme nimmt sogleich die ungewöhnliche Gestalt an und das zweigestrichene *d* erklingt aus dem Rohr und fährt fort zu klingen.

7. Das zweigestrichene *d* des vorigen Versuches ertönt. In der Nähe wird mit Kraft eingestrichenes *d* gesungen, die Flamme verlängert sich übermächtig und verlöscht.

8. Die Flamme ist nur $1^{\text{mm}},5$ lang; eingestrichenes *d* wird gesungen. Die Flamme läßt nur einen Augenblick zweigestrichenes *d* (vielleicht auch bisweilen ein höheres *d*) erklingen und erlischt. Auf die Flamme wirken auch verschiedene *d* einer stellbaren Labialpfeife, das Contra *D*, *D*, *d*, eingestrichenes *d* und zweigestrichenes *d* eines Harmoniums (von Trayser in Stuttgart), aber kein einziges *cis* oder *dis* dieses mächtigen Tonwerkzeuges. Es wirkt auch, aber nur ganz in der Nähe, das dreigestrichene *d* einer so ge-

nannten Kinderklarinette. Der gesungene Ton wirkt auch, wenn er durch Einathmen entsteht (in diesem Falle eingestrichenes *d*) oder wenn der Mund von der Flamme abgewendet ist.

9. In der Nähe wirkt auch der gesungene Ton *g*.

Geräusche haben gleichfalls Einfluss, aber nicht alle, oft auch die stärksten und nächsten nicht, offenbar weil der erregende Ton in ihnen nicht enthalten ist.

10. Die Flamme brennt innerhalb des *d*-Rohres im Zustande der Ruhe etwa 2^{mm},5 lang. Im Nebenzimmer, dessen Thür geöffnet ist, wird ein Stuhl mit seinen vier Füßen gleichzeitig auf den hölzernen Fußboden gestampft. Sogleich tritt das Phänomen der chemischen Harmonika ein. Eine ganz kleine Flamme wird natürlich durch das Stuhlgeräusch nach augenblicklichem Tönen ausgelöscht. Ein angeschlagenes Tamtam wirkt bisweilen, gewöhnlich aber nicht.

11. Das Flämmchen brennt im erregten, tongebenden Zustande innerhalb des *d*-Rohres; dieses wird langsam so weit in die Höhe geschoben, als sich, ohne dass die Flamme in den gewöhnlichen Zustand zurückfällt, thun lässt. Der Ton: eingetrichenes *d* wird auf 1^m,5 Entfernung stark und *kurz abgebrochen* gesungen. Der Harmonikaton hört auf, die Flamme befindet sich im Ruhezustand, ohne zu verlöschen.

12. Dasselbe geschieht mittelst Einwirkung auf den Luftzug im Rohre durch eine fächernde Bewegung der flachen Hand nahe über der oberen Rohrmündung.

13. Im *d*-Rohre befinden sich zwei Brenner dicht neben einander; der eine, von 0^{mm},5 Durchmesser im Lichten, mündet 5^{mm} unter dem andern, dessen Durchmesser 1^{mm} oder mehr beträgt. Aus beiden fließen Gasströme, welche von einander unabhängig sind, und zwar aus dem engeren ein ganz schwacher Strom, welcher angezündet mit einer etwa 1^{mm},5 langen, am Tage fast unsichtbaren Flamme brennt; eingestrichenes *d* wird in 3 Meter Entfernung gesungen. Augenblicklich entflammt sich der starke Gasstrom, weil

das unter ihm befindliche Flämmchen bei seiner Verlängerung in ihn hineinzüngelt. Bei starker Einwirkung des Tones verlöscht die kleine Flamme selbst, so daß eine wirkliche Uebertragung der Flamme von einem Brenner auf den andern stattfindet. Bald darauf pflegt sich der schwache Gasstrom wieder an der großen Flamme zu entzünden, und wenn man die letztere nun allein auslöscht, so ist Alles zur Wiederholung des Versuches bereit.

14. Dasselbe Ergebniss liefert Aufstampfen mit dem Stuhle u. dergl.

Es leuchtet ein, daß man auf diese Art durch Ton und Geräusch Gasflammen von beliebiger Gröfse erzeugen und jede beliebige mechanische Wirkung hervorbringen kann, wenn man einen durch Gewichte gespannten Faden so durch das Glasrohr hindurchzieht, daß ihn die auflodernde Flamme anbrennen mufs.

15. Blickt man die Flamme der chemischen Harmonika starr an und giebt dabei dem Kopfe eine rasch abwechselnde Bewegung nach rechts und nach links, so sieht man nicht einen ununterbrochenen Feuerstreifen, wie ihn sonst jeder leuchtende Körper giebt, sondern eine Reihe neben einander stehender Flammen, oft auch zahnförmige und wellenförmige Bilder, vorzüglich wenn meterlange Rohre und centimeterlange Flammen benutzt werden.

Dieser Versuch gelingt auch ganz leicht ohne Bewegung der Augen, wenn man die Flamme durch einen Operngucker betrachtet, dessen Objectiv rasch hin und her oder im Kreise bewegt wird, ebenso, wenn man das Flammenbild in einem schüttelnd bewegten Handspiegel beobachtet. Er ist übrigens nur eine Abänderung des schon vor längerer Zeit von Wheatstone angegebenen und erklärten Versuches, zu welchem ein durch Uhrwerk rotirender Spiegel gedient hat.

Abschnitt II.

Das zu Anfang des ersten Abschnitts erwähnte Anblasen geschah mit nahezu gleichem Erfolge in der verschiedensten

Weise, hauchend und stofsweise, in grader, in schräger Richtung, unmittelbar mit dem Munde oder durch ein enges Glasrohr, das in das weitere in wechselnder Tiefe und Entfernung von der Mittellinie einmündete.

Zur Nachweisung des Einflusses der Wärme auf die Tonhöhe eignen sich sehr gut die für die organische Elementaranalyse bestimmten mit Gas gespeisten Heitzvorrichtungen, z. B. die Baumbauer'sche. Man hängt zwei gleich lange Glasröhren, eine in der Verlängerung der andern, über die Brenner und erhitzt sie abwechselnd. Starkes Anblasen des heifsen Rohres wirkt abkühlend und erniedrigt sogleich den Ton. Man kann die Rohre auch auf einem passenden Träger parallel zu einander legen und durch eine Weingeistflamme erwärmen.

Die Längen des *e*-Rohres und *d*-Rohres verhalten sich wie 8 zu 9, d. h. so, wie es das Intervall der grofsen Sekunde erheischt. Eine gleiche Uebereinstimmung mit der Rechnung zeigten andere kurze Rohre von 237, 195 und 152^{mm} Länge. Alle fünf gleichzeitig zur Hand genommen bildeten eine Art Panflöte (σούργξ).

Zwei in einander passende gleich lange Rohre, z. B. zwei *d*-Rohre, durch zwischengeschobenes Papier in beliebiger gegenseitigen Stellung festgehalten, lassen sich auf jeden gewünschten Ton innerhalb einer Octave abstimmen, was zu manchen Versuchen nöthig ist. Man kann dies eine Hauchposaune nennen.

Nachtrag 1. Am besten gelang mir dieser Versuch, der übrigens eine sehr starke Stimme erfordert, wenn das Räucherkerzchen fast unter dem Rande des Rohres stand und frisch angezündet war. Später wird die Rauchsäule zu dick und der Abstand des glimmenden Theils vom Rohrende zu grofs. Ohne Erfolg habe ich diesen aufsteigenden Rauchfaden durch den niedersinkenden eines über dem Rohre befestigten Phosphorstückchens zu ersetzen gesucht.

Außerdem habe ich die Erregung von Luftschwingungen im Rohre durch das Herabfallen sehr glatter Papierrollen nachweisen zu können geglaubt, welche der Länge

nach gefaltet und mit der Falte nach unten so auf den glatten oberen Rand des senkrechten oder etwas geneigten Rohres gelegt wurden, daß sie eben noch das Gleichgewicht behielten; doch waren diese Versuche deshalb sehr mißlich, weil die Röllchen nicht selten ohne erkennbare Ursache herabglitten. Hier kann ich nicht umhin, ausdrücklich zu erklären, daß ich bei sämtlichen Versuchen eifrig bemüht war, jede Zufälligkeit von den Erfolgen fern zu halten und gewiß wird jeder Wiederholer meiner Versuche wahrnehmen, wie nothwendig, aber auch wie leicht bei einiger Uebung dieß ist. Namentlich hat man immer darauf zu achten, daß sich während der Flammeversuche weder der Gasdruck noch die Lage des Flämmchens in Bezug auf das Rohr ändere. Letzteres vermeidet man am besten, wenn das Anzünden stets von oben durch das von einem Retortenhalter getragene Rohr hindurch mittelst eines in Weingeist getauchten an Draht befestigten Baumwollbäuschchens geschieht.

Nachtrag 2. Beide Spitzen waren von Messing und saßen senkrecht auf zwei benachbarten wagerechten unter 60° gegen einander geneigten, 157^{mm} langen Armen eines zwölfarmigen Leuchters, dessen zehn übrige Brenner kein Gas ausströmen ließen. Waren auf beiden Brennern Flammen, so verschwand (vergl. Versuch 3) die innere bei der Verlängerung der äußeren. Diese Verlängerung hält übrigens, wenn der gesungene Ton ausgehalten wird, mit dessen Stärke gleichen Schritt, so daß ein Tauber mit dem Auge jeder Schwankung der Tonstärke folgen kann. (Vergl. Nachtrag 15.)

Ähnliches fand statt bei einer Abänderung des zweiten Versuchs, als ich anstatt des Steinkohlengases Wasserstoffgas nahm, dieses in einem sehr schwachen aber unveränderlichen Strome aus beiden Spitzen treten ließ und 12^{mm} über der äußeren ein Stück Platinschwamm befestigte, welches auch im Finstern keine sichtbare Einwirkung des Wasserstoffs zeigte. Als aber eingestrichenes *d* gesungen wurde, erglühte der Schwamm sofort und zwar in größe-

rem oder geringerem Maafse, je nach der Tonstärke, ohne jedoch den Wasserstoff zu entzünden. Bei nur 8^{mm} Abstand hingegen entflamnte der Platinschwamm das Gas, als eingestrichenes *d* angestimmt ward. Wer den Versuch wiederholen will, vermeide jeden Luftzug, singe möglichst stark und rein, halte dabei die Hand vor den Mund und entferne diesen nicht über 1^m vom Glasrohr. Als besondere Schwierigkeit ist die äufserst geringe Sichtbarkeit einer kleinen Wasserstoffflamme zu erwähnen. Man hilft ihr ab durch Beimengung von etwas Benzindunst zum Wasserstoff oder, indem man neben der Flamme eine kleine Staubwolke von kohlen saurem Natron erregt, durch Schütteln des gepulverten wasserfreien Salzes in einem offenen Gefäße. Die Unveränderlichkeit des Stromes läßt sich mit einem gewöhnlichen Pepys'schen Gasbehälter schwer erreichen, sehr leicht aber, wenn man das Wasserstoffgas aus einem dünnen Kautschukbeutel strömen läßt, wie sie in Berlin seit Kurzem als »permanente pariser Luftballons« im Handel vorkommen. In einen solchen läßt sich ohne Mühe durch den Wasserdruck eines gewöhnlichen Gasbehälters über hundertmal mehr Gas (z. B. 8 Liter) hineintreiben, als er in unausgedehntem Zustande faßt, worauf man es durch einen am Beutel angebrachten wenig geöffneten Hahn stundenlang mit genügender Gleichförmigkeit kann ausströmen lassen. Zur Füllung solcher Beutel mit Steinkohlengas reicht dessen Druck, welcher z. B. in meinem Laboratorium, mit Wasser gemessen, zwischen 15^{mm} und 45^{mm} schwankt, nicht hin; es hat aber keine Schwierigkeit, eine weiche, mit Steinkohlengas gefüllte Thierblase durch Belastung in einen mit ihr verbundenen Kautschukbeutel zu entleeren, was ich oft that, um meine Versuche an Orten anzustellen, wo kein Gas zu haben war.

Nachtrag 3. Die Brennerspitze war von Glas, mittelst Kork auf einen gewöhnlichen tragbaren Gasbrenner aufgesetzt und so lang, daß ich, übrigens ohne besonderes Ergebnifs, an jede Stelle im Inneren des *d*-Rohres mit der Flamme gelangen konnte.

Ein aus dem Rohre kommender Ton war bei Anstellung des dritten Versuches durchaus nicht immer hörbar, andererseits konnte ein starkgesungenes eingestrichenes *d* einen schnell verhallenden Ton im Rohre erregen, wenn auch keine Flamme darin brannte.

Das eingestrichene *dis* einer Bassposaune löschte die Flamme von 10^{mm} Höhe in 10^m,3 Entfernung aus, wobei der Bläser sein Erstaunen über die hiezu erforderliche Genauigkeit im Treffen zu erkennen gab.

Ein 5^{mm} weites und einige Centimeter langes Glasröhrchen wurde mit weingeistgetränkter Baumwolle gefüllt, diese an einem Ende angezündet, die Flamme möglichst klein gemacht und in das *d*-Rohr an Stelle der Gasflamme gebracht. Das gesungene eingestrichene *d* brachte nur eine höchst unbedeutende Verschmälerung der Flamme, niemals ihr Erlöschen zuwege, ohne Zweifel, weil die Weingeistflamme nicht gleich der Gasflamme auf elastischer, sich leicht zurückziehender Unterlage ruht.

Nachtrag 4. Die Schwingungsanzahl von *gis* verhält sich zu der von zweigestrichenem *dis*, wie 1 zu 3.

Nachtrag 5. Die Brennerspitze war von Glas.

Das Blauwerden der erregten Flamme deutet auf Einmischung von atmosphärischer Luft und ihr ganzes Aussehen erinnert an dasjenige, welches man oft an kleinen Gasflammen im Augenblicke des Anzündens wahrnimmt, wenn sich im Leitungsrohr hinter dem Brenner Luft angesammelt hatte.

Bei sehr schwachem Harmonikatone habe ich kleine halbkugelförmige Flammen beobachtet, welche dem bloßen Auge völlig unverändert erschienen, wenn das Rohr durch ein aufgelegtes Papierstückchen zum Schweigen gebracht wurde. Eine 9- bis 40fache Durchmesservergrößerung zeigte aber einen unverkennbaren Unterschied, indem bei jedesmaliger Entfernung des Papiers und damit verbundener Rückkehr des Tones der bis dahin scharf begränzte obere Saum der Flamme ein verwaschenes Ansehen gewann und sich etwas hob.

Nachtrag 6. Oft schien es mir, als rege auch das gesungene eingestrichene *cis* die Flamme an; gewiss habe ich dann immer unrein gesungen. Setzte ich den Ton leise ein und schwellte ihn unter sorgfältiger Bemühung, ihn rein zu erhalten, auch noch so sehr an, so fand keine Wirkung auf die Flamme statt.

Mit großer Sicherheit wirkte auch die Bassposaune in der angeführten Entfernung.

Nachtrag 7. Diefs ist im Wesentlichen der schon in diesen Ann. Bd. C, Seite 352 angezeigte Versuch, doch war damals das Rohr über 1^m lang und der Harmonikaton keinesweges der Grundton des Rohres, sondern ein sehr viel höherer, was bei kleinen Flammen und langen Röhren gewöhnlich ist.

Nachtrag 8. Von Hrn. Prof. P. Riefs auf die Anwendbarkeit einer Stimmgabel zum achten und sechsten Versuche aufmerksam gemacht, stimmte ich die Hauchposaune nach dem eingestrichenen *a* der berliner Oper. Die entsprechende Stimmgabel, angeschlagen und nahe über das Glasrohr gehalten, brachte sogleich ein darin brennendes Gasflämmchen zum Tönen und Erlöschen.

Die kleine Labialpfeife war, mit dem Munde angeblasen, in der Wirkung sehr unsicher, weil ihr Ton je nach der Stärke des Windes bedeutend schwankte. Mit Steinkohlengas angeblasen gab sie allerdings lange Zeit einen unveränderlichen Ton; aber dieses Verfahren ist aus naheliegenden Gründen höchst lästig.

Den mit dem Harmonium angestellten Versuch habe ich am 10. Juni d. J. mit der Orgel der (großen) Michaeliskirche zu Hamburg wiederholt, was mir nur durch die freundliche Zuvorkommenheit und bereitwillige Unterstützung des Hrn. Apothekers und zeitigen Kirchenjuraten Ulex sowie des Hrn. Organisten Osterholdt dortselbst möglich war. Beiden sage ich hiemit meinen besten Dank. Die Orgel steht ungewöhnlicher Weise im Durchschnitt mehr als einen halben Ton *unter* Kammerton, so dafs der Hauchton meines *d*-Rohrs zwischen ihr zweigestrichenes

dis und *e* fiel. Auch hatte, als das Rohr auf der Brustwehr des Orgelchors etwa 5^m,5 von der Orgelbank aufgestellt wurde, ein gleichzeitiges hundertundzehnfaches Flötenwerk-*dis* nicht die geringste Wirkung auf ein im Rohre brennendes, aus einem Kautschukbeutel der gedachten Art gespeistes Flämmchen. Dagegen wirkte nach gehöriger Verlängerung des Rohres das vierfache gleichzeitige *dis* einer schwachen, gedeckten, im Achtfußston stehenden Flötenwerkstimme, nämlich großes *Dis*, kleines, eingestrichenes und zweigestrichenes *dis*, Schlag auf Schlag erregend und verlöschend und zwar in einer Entfernung von etwa 44 Metern, denn das Rohr nebst Zuhör stand jetzt neben dem Altare. Der Versuch wurde auch so abgeändert, daß zuerst das große *Dis* angeschlagen ward, und die übrigen drei *dis* der Reihe nach hinzutraten. Jedesmal beim Eintritt des höchsten Tones, d. h. des mit dem Rohrtone gleichwerthigen, erscholl vor dem Verlöschen der letztere als Harmonikaton, vorübergehend aber durchdringend und dem Orgelspieler augenblicklich vernehmbar. Das *eingestrichene dis* der Orgel, von einer kräftigen Männerstimme auf dem Orgelchore möglichst rein angestimmt, wirkte auf etwa 36 Meter Entfernung. Die Flamme war 3^{mm} hoch, die Brennerspitze 3^{mm} weit und 60^{mm} vom unteren Ende des Rohrs entfernt.

Die Kinderklarinette, welche die *d*-dur-Tonleiter von eingestrichen *a* bis dreigestrichen *a* hinlänglich rein und gleichbleibend darbot, benutzte ich anfangs viel als Tonangeber, wenn ich einen bestimmten Ton zu singen hatte. Da ihr aber die Mittelstufen fehlen, so fand ich die Hauchposaune weit vorzüglicher. •

Höchst anwendbar erwies sich auch eine Cagniard-la-Tour'sche Sirene und ich war bemüht, da das Zählerwerk hiezu nicht dienen kann, die genaue Umdrehungsgeschwindigkeit im Augenblicke der Einwirkung auf die Flamme durch folgendes Verfahren zu ermitteln. Nahe bei der metallenen zwanziglöcherigen Sirene steht eine aus Pappe gefertigte Opelt'sche, in senkrechter Ebene durch ein Uhr-

werk drehbar und mit vier kreisförmigen Lochreihen versehen, die, vom Mittelpunkt aus gerechnet, je vierzig, fünfzig, sechzig und achtzig Löcher haben. Ein hinter die sich drehende Pappscheibe gehaltenes Auge kann die wagerechte Oberplatte der andern Sirene deutlich sehen. Lassen wir nun beide Sirenen kreiseln, die senkrechte z. B. neunmal, die andere achtzehnmal in der Sekunde, so wird die Cagniard-la-Tour'sche eingestrichen *fis* geben und die Opelt'sche gleichfalls, sobald man die innerste Lochreihe durch ein Röhrchen anbläst. Der obwaltende Einklang verräth sich nun mit großer Schärfe dem durch die innerste Lochreihe blickenden Auge dadurch, daß in Gemäßheit der von den sogenannten optischen Zauberscheiben dargebotenen Erscheinungen die zwanziglöchrige Sirene jetzt zu ruhen scheint. Aehnliches gilt natürlich bei rascherem Kreiseln der letzterwähnten für die Töne: eingestrichen *ais*, zweigestrichen *cis* und zweigestrichen *fis* in Bezug auf die zweite, dritte und vierte Lochreihe. Leider konnte ich bei meiner Pappscheibe keine gleichbleibende Umdrehungsgeschwindigkeit erzielen; ihre Töne sanken durchschnittlich in der Minute um einen halben Ton.

Jedenfalls ist die Unveränderlichkeit des zur Wirkung auf die Flamme nöthigen Tones groß genug, um auf den Gedanken zu führen, es werde sich von den Versuchen 3, 6 und 8 beim Musikunterricht eine Anwendung zur Uebung im Treffen machen lassen.

Die durch einathmendes Singen erzeugten Töne erweitern den übrigens hier nur im physikalischen, nicht im musikalischen Sinne zu nehmenden Umfang der menschlichen Stimme beträchtlich. Gewiß giebt es sehr viele Männer, die mit Bruststimme, gewöhnlicher Fistel und Einathmungsfistel über mehr als vier Octaven gebieten, z. B. so wie ich über die Töne von *Contra-H* bis dreigestrichen *cis*.

Noch muß ich erwähnen, daß mir die Versuche 3, 6 und 8 auch mit Aetheringas (CH) vortrefflich gelungen sind, mit Wasserstoffgas aber, seltsam genug, gar nicht.

Ich lasse unentschieden, ob es sich anders verhält, wenn man andere Rohre und Brenner wählt.

Nachtrag 9. Die Schwingungszahlen verhalten sich hier wieder, dem vierten Versuche entsprechend, wie 1 zu 3.

Nachtrag 10. Das Tischblatt, worauf die Vorrichtung stand, konnte durch Faustschläge heftig erschüttert werden, ohne die Flamme anzuregen, und wenn die Anregung durch Geräusche mißlang, was im Anfange häufig, später kaum je geschah, so war immer deutlich zu hören, daß dem Geräusche die richtige Tonhöhe fehlte. Bei einiger Aufmerksamkeit und erträglichem musikalischen Gehör nimmt man in allerhand Geräuschen bestimmte Töne wahr, die man sonst nicht beachtet. So beim Rollen eines Wagens, beim Holzsägen, beim Aufklopfen auf ein Buch, wobei man deutliche Unterschiede in der Tonhöhe findet, je nachdem das Buch geschlossen oder an einer bestimmten Stelle aufgeklappt ist.

Ein einziger Hammerschlag auf einen kleinen stählerne Amboss erregte sogleich das Flämmchen, ein anderes Mal war anhaltendes und höchst lärmendes Aufschlagen auf einen sogenannten Demantmörser ohne alle Wirkung. Ich möchte diese Geräusche mit einer Lösung verschiedener Salze, die erregbare Flamme mit einem chemischen Reagens vergleichen, welches nur durch eines der Salze gefällt wird, während die übrigen diesen Einfluß nicht theilen, aber auch nicht verhindern.

Nachtrag 11. Der Versuch wurde von mir früher durch gewaltsames Hervorstofsen der Silbe: „Pau“ angestellt und pflegte Heiserkeit zur unmittelbaren Folge zu haben. Später habe ich ihn in folgender Weise abgeändert. Der nöthige Ton wird kräftig und anhaltend gesungen; die sorgfältig ins Auge gefasste Flamme geräth in ein eigenthümliches Flackern und plötzlich leuchtet aus ihrer unregelmäßigen Gestalt ein helles Flammenbild hervor, welches genau der ruhenden Flamme entspricht. In demselben Augenblicke muß man zu singen aufhören. Die Flamme

verharrt im Ruhestande, bis der wieder angestimmte Ton sie abermals erregt.

Bei wenig empfindlichen Flammen ist es mir auch einige Male vorgekommen, daß der Harmonikaton, von meiner Stimme sofort angeregt, auch mit dem Singen zugleich aufhörte.

Nachtrag 12. Das Fächeln ist dem Auflegen der Hand oder eines Papierstreifens vorzuziehen, weil sich das Rohr bei einer solchen Berührung verschieben kann.

Nachtrag 13. Der weitere Brenner muß von Metall seyn, um der anliegenden oder doch jedenfalls sehr nahen kleinen Flamme zu widerstehen.

Nachtrag 14. Dieser Versuch mag manchem Leser etwas unwissenschaftlich erscheinen; ich meine aber, daß er einigen Werth für öffentliche Vorträge vor großer Zuhörerschaft beanspruchen kann.

Nachtrag 15. Wheatstone's Versuch, die optische Sonderung der Schwingungszustände einer erregten, sogenannten singenden Wasserstoffflamme scheint, obgleich einer der anziehendsten der Physik, beinahe in Vergessenheit gerathen zu seyn. Allerdings kann die schwersichtbare Wasserstoffflamme keinen so prächtigen Anblick gewähren, als eine leuchtende Steinkohlengas- oder Aetheringasflamme; leuchtend bleiben nämlich die beiden letztgenannten auch im erregten Zustande, wenn sie eine gewisse Größe erreichen. Aber selbst die kleineren Flammen, welche dem Zuruf gehorchen und alsdann nur schwach leuchten, zeigen bei Ausschluß jeder anderen Lichtquelle eine Fülle der bemerkenswerthesten Erscheinungen, eröffnen ein weites Feld der Forschung, welche sich mit der Gestalt, Zahl und gegenseitigen Entfernung der entweder ganz oder nur oberhalb aus einander gerissenen Schwingungsbilder zu beschäftigen haben wird.

Der Versuch gelingt auch, wenn man, statt die Flamme anzustarren, zwei rechts und links von der Flamme liegende Punkte abwechselnd ins Auge faßt und den Blick rasch

und gleichsam pendelartig über die Flamme hinweggleiten läßt.

Der Spiegel sey so leicht als möglich; eine blofse Scherbe ist ganz brauchbar. Man bewegt das Handgelenk so, daß das Spiegelbild eine Ellipse beschreibt, und zwar eine ununterbrochene oder unterbrochene, je nachdem die Flamme ruhig oder erregt ist.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, daß ich mit Spiegel und Opernglas auch das Bild einer *völlig stummen* Gasflamme, die dem bloßen Auge in *jeder Hinsicht* als eine gewöhnliche, nicht schwingende erschien, in Zacken oder Wellen aufgelöst habe. Diese Flamme war die äußere, frei brennende des zweiten Versuchs, doch wurden jetzt die Schwingungen der den inneren Brenner umgebenden Luft nicht durch die unzuverlässige und veränderliche menschliche Stimme, sondern durch die chemische Harmonika angeregt, indem ich den inneren Gasstrom anzündete und ein 1^m,3 langes Rohr aufsetzte, welches bei gehöriger Gröfse der umschlossenen Flamme seinen Grundton hören liefs. Später nahm ich ein 0^m,5 langes und 6^{mm} weites senkrechtes Messingrohr, leitete in seiner Mitte Steinkohlengas hinein, so daß es oben und unten ausströmte, brachte oben die schon erwähnte chemische Harmonika, unten aber eine halb aus Kautschukschläuchen, halb aus Glasröhren gebildete Leitung an, nirgends über 6^{mm} weit und in eine zweite Brennerspitze mündend, deren Gas gleichfalls angezündet wurde und deren Oeffnung gleich der ersten etwa 1^{mm} betrug. Die ganze Gasleitung, von Spitze zu Spitze gemessen, betrug nicht weniger als 11^m,9. Das Ergebnifs war das frühere. So lange die Harmonika tönte, liefsen sich auch in der freibrennenden, gewöhnlich aussehenden Flamme Schwingungen nachweisen, und es blieb sich gleich, auf welchen Brenner ich das Glasrohr setzte, nur war die Schwingungsweite der freien Flamme stets die geringere. Eine Strecke der eisernen Gasleitungsröhren des Laboratoriums statt der Glas- und Kautschukröhren zwischen

beide Flamme eingeschaltet, hob den Erfolg auf, wohl wegen zu großer Weite der Röhren.

Zum Schluss, nachdem ich dem Leser so manchen misslungenen und gelungenen Versuch vorgeführt, gestatte er mir eine allgemeine Andeutung noch gar nicht angestellter Versuche.

Flammen sind Licht- und Wärmequellen, sind als solche gewisser mechanischer und chemischer Wirkungen fähig, welche zum Theil von der Grösse der Flamme abhängen. Nun haben wir gesehen, wie die Grösse bestimmter Flammen durch bestimmte Töne in ganz ausgezeichnete Weise beeinflusst wird, und es scheint bei geschickter Anordnung einer Reihe von Flammen wohl ausführbar, diese gleichsam in eben so viele Griffel zu verwandeln, welche eine gesungene oder geblasene Tonreihe auf einer bewegten Fläche nach einem einfachen Coordinatensystem verzeichnen. Es könnte sogar eine solche *tonographische* Notenschrift ähnlich ausfallen der allgemein üblichen, welche im Ganzen genommen entschieden auf rechtwinklichen Coordinaten beruht.

XI. *Einige geologische Bedenken gegen die Annahme noch jetzt thätiger Mondvulkane;*
von Fr. Pfaff.

Die große Aehnlichkeit, welche die so regelmässig geformten Ringgebilde auf dem Monde mit den Kratern unserer Vulkane darbieten, die Leichtigkeit, mit der diese so häufig sich wiederholenden Formen, so wie andere mit ihnen im Zusammenhange stehenden Erscheinungen sich aus ihr erklären lassen, haben der vor fast 200 Jahren schon von R. Hooke entwickelten Ansicht, dass der Mond wie die Erde mit Vulkanen versehen sey, als der einfachsten

und befriedigsten allgemeinen Eingang und allseitige Zustimmung verschafft.

Von Zeit zu Zeit wurden von sorgfältigen Beobachtern an diesen Bergen Lichterscheinungen wahrgenommen, aus denen sie auf eine eben stattfindende vulkanische Eruption derselben schliessen zu dürfen sich berechtigt hielten; ja man sagte ihnen früher selbst nach, dass sie die Erde hie und da mit Meteorsteinen bewürfen. Von letzterem Vorwurfe für immer gereinigt, geben sie doch bis in die neuesten Zeiten noch durch jene wechselnden Lichterscheinungen immer wieder Veranlassung zu der Annahme von unsern Augen sichtbaren Eruptionen, und wenn auch frühere derartige Schilderungen, namentlich von Arago, als für andere Vorgänge sprechend ausgelegt worden sind, so ist doch meines Wissens die Möglichkeit solcher Eruptionen in der Gegenwart nicht beanstandet worden.

Da die vulkanischen Erscheinungen von jeher vorzugsweise von Geologen untersucht worden sind und diese auch hauptsächlich interessiren, so werden es die Astronomen vom Fach nicht als einen Uebergriff in ihr Gebiet ansehen, wenn einmal von geologischer Seite die Frage aufgeworfen wird: Ist es überhaupt möglich, dass noch gegenwärtig auf dem Monde Vulkane thätig sind, auch wenn man jene Berge wirklich für Vulkane hält?

Ich glaube, dass die Bejahung dieser Frage vom geologischen Standpunkte aus sehr zweifelhaft ist.

Fassen wir nämlich unsere vulkanischen Eruptionen auf der Erde ins Auge, so sehen wir, dass dieselben nur dann stattfinden, wenn im Innern der Erde stark erhitzte Dämpfe und Gase vermöge ihrer gewaltigen Expansionskraft die ihrer Ausdehnung sich widersetzenden Massen beseitigen und nun mit ungeheurer Gewalt in die Atmosphäre ausströmen. Jede vulkanische Eruption setzt also das Vorhandenseyn von Dämpfen und Gasen voraus, sie ist ohne einen dieser Stoffe schlechterdings unmöglich.

Will man daher auf dem Monde gegenwärtig stattfindende vulkanische Eruptionen annehmen, so muss man damit

auch das Vorhandenseyn von Dämpfen oder Gasen zugleich mit annehmen. Nun ist es aber eine nach langem Streite sicher constatirte Thatsache, daß über der Mondoberfläche sich keine gasige oder dampfförmige Umhüllung, keine Luft, keine Dämpfe vorfinden. Mit dieser Thatsache wird sich jene Annahme wohl schwerlich vereinigen lassen, neben einander können sie nicht wohl bestehen.

Denn wollte man selbst annehmen, die Mondatmosphäre sey noch unter der Gränze der Feinheit und Dünne, bei welcher wir sie noch wahrnehmen könnten, sie könne aber doch so viel Gas oder Dampf in das Innere liefern, daß diese dann eine Eruption veranlaßten, so müßten doch diese jedenfalls beim Ausströmen während der Eruption sich bemerklich machen und derartige optische Erscheinungen liefern, wie sie bisher eben nicht beobachtet wurden.

Das Aufgeben der Annahme *jetzt noch thätiger* Mondvulkane führt übrigens keineswegs den Schluß mit sich, daß auch früher keine Vulkane thätig gewesen seyn können, eben weil das gegenwärtige Fehlen einer Mondatmosphäre nicht berechtigt, das frühere Vorhandenseyn derselben zu läugnen. Wie sie abhanden gekommen sey, wissen wir freilich nicht, aber wie sie abhanden gekommen seyn *kann*, die Möglichkeit eines derartigen Processes, lehrt uns ebenfalls die Geologie. Sie lehrt uns eine große Menge chemischer Vorgänge kennen, durch welche das Mineralreich die Atmosphäre mancher ihrer Bestandtheile beraubt, sie aus dem gasförmigen in den festen Zustand versetzt, und mehr als dies bedürfen wir nicht, um das allmähliche Verschwinden der Mondatmosphäre begreiflich zu finden.

Nach der Theorie von La Place über die Ausbildung unseres Sonnensystems, nach welcher die Mondmasse früher mit der Erdmasse vereinigt war, sind wir berechtigt, die Stoffe, aus denen der Mond besteht, für die gleichen zu halten wie diejenigen, welche sich auf der Erde finden; ja wenn der Mond nach derselben Theorie früher als eine Ringmasse mit der Erde zusammenhing und von ihrer Oberfläche sich loslöste, so dürfen wir auch annehmen, daß

er vorzugsweise aus den flüssigen Gesteinsmassen bestand, welche mehr oberflächlich auf der Erde gelagert waren, womit auch das specifische Gewicht des Mondes, etwas über 3, zugleich das Gewicht unserer basaltischen und ähnlicher Gesteine, wohl übereinstimmt. Nun enthalten aber alle diese Silicate Basen, welche Sauerstoff, Kohlensäure und auch Wasser chemisch anziehen, indem sich die Silicate theilweise in Carbonate verwandeln, das so häufige Eisenoxydul sich höher oxydirt und in Eisenoxydhydrat übergeht. Eine große Reihe von geologischen That-sachen spricht dafür, daß unsere Atmosphäre im Anfange eine ganz andere Zusammensetzung gehabt habe, als jetzt, ebenso wohl an Kohlensäure wie auch an Sauerstoff viel reicher gewesen sey als gegenwärtig und daß von beiden, so wie auch von Wasser, das ursprünglich ebenfalls in Dampfform sich in der Atmosphäre befand, im Laufe der Zeiten sehr beträchtliche Mengen derselben entzogen und durch die chemischen Vorgänge im Mineralreiche in fester Form der Erdrinde einverleibt worden seyen. Es steht kein chemisches Gesetz der Annahme entgegen, daß wenn auch außerordentlich langsam und allmählich, doch nach und nach von den Gesteinen alle Kohlensäure, aller Sauerstoff und alles Wasser der Atmosphäre entzogen werden können, vorausgesetzt, daß von jenen Mineralien, welche diese Stoffe chemisch binden, genug vorhanden ist, um dieß zu bewerkstelligen. Wenn man aber bedenkt, wie gering dem Gewichte nach unsere jetzige Atmosphäre gegenüber der Menge der Gesteine sich verhält, — ihre Gesamtmasse ist ja nicht schwerer als eine 15 Fuß hohe Schicht eines Gesteines von $2\frac{1}{2}$ specifischem Gewicht um die ganze Erde herum, so wird man die Möglichkeit einer vollkommenen Absorption der Atmosphäre eines Weltkörpers wie der Mond, wenn auch erst nach noch so langer Zeit, nicht mehr so unbegreiflich finden ¹⁾.

1) Man könnte fragen, wohin denn der Stickstoff der Mond-Atmosphäre gekommen sey, der doch auch auf ihm, wenn er seine Atmosphäre von der Erde mitbekommen, vorhanden seyn müßte und bekanntlich

Es wären jeder sicheren Basis entbehrende Berechnungen, wollte man für den Mond allenfalls angeben, wie lange dieses gedauert haben könne. Es sollte ohnehin durch das Vorangehende nur angedeutet werden, wie die Atmosphäre des Mondes, seine Dämpfe oder Gase, welche im Anfange aus jenen vulkanischen Bergen jene »Reactionen des Inneren gegen das Aeußere seines Körpers« hervorrufen konnten, nach und nach aus dem gasförmigen Zustand übergehen konnten, und sollte damit nur die Möglichkeit erwiesen werden, daß die vulkanische Thätigkeit auf ihm verlöschen könnte. Jedenfalls können wir in derartigen wenn auch noch so langsam, dennoch ununterbrochen vor sich gehenden chemischen Processen die Veranlassung erkennen, daß die zu einer vulkanischen Eruption nothwendigen Agentien nach und nach beseitigt und unschädlich festgehalten wurden, wodurch der früher so unruhige und von heftigen Explosionen heimgesuchte Trabant zu einem ruhigen Himmelsbürger, einem *caput mortuum* werden konnte.

nicht von Mineralien gebunden wird. Bedenken wir aber, daß das Verhältniß der einzelnen Bestandtheile der Atmosphäre gegeneinander früher ein ganz anderes war, als jetzt, so können wir wohl annehmen, daß er noch auf dem Monde in Gasform vorhanden sey, aber in so geringer Menge, daß er keine für uns bemerkbare Strahlenbrechung zu erzeugen im Stande ist. Legen wir die Annahmen G. Bischof's über die Menge des kohlensauren Kalkes zu Grunde, der seine Kohlensäure nur aus der Atmosphäre genommen, nämlich eine 1000 Fufs mächtige Schicht für sämmtlichen in der Erde vorhandenen Kalk, so zeigt eine einfache Rechnung, daß die Menge der Kohlensäure aus dieser Masse 34mal mehr dem Gewichte nach beträgt, als unsere jetzige Atmosphäre. Nehmen wir dazu nur die jetzt noch vorhandene Menge von Sauerstoff und Stickstoff hinzu, so erhalten wir für die ursprüngliche Zusammensetzung der Atmosphäre 97,1 Proc. Kohlensäure und 2,9 Proc. für Sauerstoff und Stickstoff zusammen. Diese verhältnißmäßig so geringe relative Menge Stickstoffs kann, wenn überhaupt die Atmosphäre des Mondes von Anfang an als nicht sehr dicht angenommen wird, allerdings auch absolut so klein seyn, daß sie sich unserer Wahrnehmung entzieht und es möchte demnach auch wegen des Stickstoffs kein gegründeter Einwurf gegen die Absorption einer früheren Mondatmosphäre erhoben werden können.

XII. *Eine akustische Interferenz;* *von H. W. Dove.*

(Aus dem Monatsbericht der Akademie, Mai 1857.)

Bekanntlich hat Chladni gezeigt, daß, wenn man eine vor das Ohr gehaltene Stimmgabel um ihre Axe dreht, der Ton vier Mal verschwindet, da wo die zwischen den Zinken enthaltene bei Annäherung derselben sich verdichtende Luft mit der an den Außenflächen der Zinken sich gleichzeitig verdünnenden zusammentrifft, und Weber hat dann die Krümmung der Flächen bestimmt, in welchen diese Interferenz eintritt. Aehnliche Interferenzen können erhalten werden, wenn man die Stimmgabel geradlinig über eine Reihe gleich weit abstehender Oeffnungen fortbewegt, die eine Luftmasse abgränzen, welche durch Mitschwingen den Ton der Stimmgabel verstärkt.

Auf der Seitenfläche eines an beiden Enden verschlossenen zwei Fuß langen Kastens, dessen Querschnitt ein Quadrat von zwei Zoll Seite, befanden sich, in gleichem Abstand von drei Zoll, sieben durch Schieber verschließbare Spalten von vier Linien Seitenöffnung, um durch beliebige Verschließung der Spalten gleichzeitig das Mittönen für mehrere Stimmgabeln zu erhalten. Führt man nun über die geöfnete Löcherreihe der horizontal liegenden Röhre eine Stimmgabel so, daß die durch die Zinken der horizontal gehaltenen Stimmgabel gelegte Ebene lothrecht, so hört man das Anschwellen des Tones so viel Mal als Oeffnungen vorhanden sind, da die Luft der Röhre, wenn die Stimmgabel nicht zu dicht bei den Oeffnungen vorbeibewegt wird, stets mit den äußeren Schwingungen mittönt. Führt man hingegen die Stimmgabel so vorüber, daß die durch die Zinken gelegte Ebene horizontal, so hört man das Anschwellen nicht nur über den Oeffnungen, sondern auch wenn die Stimmgabel in der Mitte zwischen zwei auf einander folgenden Oeffnungen sich befindet, also noch

ein Mal so viel Unterbrechungen als Oeffnungen sind. Für die Bestimmung der Gestalt der Fläche, in welcher die Interferenz hier eintritt, bilden die lothrechten und horizontalen Abstände der Stimmgabel von der Fläche, in welcher die Oeffnungen eingeschnitten sind, die respectiven Coordinaten.

In dem dritten Bande des Repertoriums der Physik S. 404 habe ich als Beweis für die objective Natur der Combinationstöne den Versuch angeführt, daß wenn man die Zinken zweier durch Resonanz Stöße gebenden Stimmgabeln über ein mit ihnen nahe gleich gestimmtes Fläschchen hält, man die Stöße mit einer Deutlichkeit hört, wie sie die Resonanz nie hervorzubringen vermag, und wenn man sie über eine schlaffgespannte Membrane, am besten ein Goldschlägerhäutchen, hält, darauf gestreuter Sand in entsprechenden Intervallen in die Höhe springt. Je unterschiedener nun diese Versuche für die objective Natur der Combinationstöne sprechen, desto auffallender war es mir, daß man die Stöße deutlich hört, wenn man die eine Stimmgabel dicht vor das eine, die andere dicht vor das andere Ohr hält, sie also wahrnimmt, wo nur ein Trommelfell durch die Schwingungen des einen der Töne erschüttert wird. Bewegt man nämlich die eine tönende Stimmgabel von dem einen Ohre zum andern, so verschwindet auf der Hälfte des Weges der eine Ton vollkommen und damit auch die Stöße, welche bei größerer Annäherung an das andere Ohr wieder hervortreten. Ich liefs unentschieden, ob diese Stöße objectiv zu erklären seyen, indem man annähme, daß eine Trommelfell würde vermittelt der festen Theile des Kopfes durch die Schwingungen des andern in isochrone Schwingungen versetzt, oder subjectiv durch Combination der Nerveneindrücke. Zur Entscheidung dieser Frage hat Seebeck Versuche mit einer Doppelsirene angestellt und sich für die objective Natur ausgesprochen, da der Ton verstärkt wird, sowohl wenn die von den beiden Scheiben der Sirene erregten Impulse der Trommelfelle beider Ohren in gleichem oder entgegenge-

setztem Sinne erfolgen. (Poggendorff's Annalen Bd. 68, S. 449). Ich habe den von mir zuerst angeführten Versuch so modificirt, daß ich von zwei *unisono* tönenden Stimmgabeln die eine vor das rechte, die andere vor das linke Ohr hielt, und nur eine derselben um ihre Axe drehte. Dabei hörte man nicht ein bloßes Anschwellen und Abnehmen, sondern man glaubt alternirend den Ton mit dem einen und dann mit dem andern Ohre zu hören. Bekanntlich stumpft sich der Eindruck auf das Auge durch Continuität in der Weise ab, daß man, wenn es lange eine Farbe gesehen, und nun ihm zwei abwechselnd geboten werden, es sich nur des Eindrucks der zweiten bewußt wird. Diesem analog scheint der vorhergehende akustische Versuch zu seyn. Das Trommelfell des einen Ohres ist in Schwingungen versetzt, während das des andern noch ruhend erst dieselbe beginnt. Statt einer unmittelbaren Combination beider Eindrücke werden wir uns des neuen als eines überwiegenden bewußt, obgleich die Intensität beider Erregungen dieselbe ist.

XIII. Das Telestereoskop;

(Aus der Völsischen Zeitung 1857, No. 149).

Professor Helmholtz hat jüngst einen Apparat construiert, der zunächst der wissenschaftlichen Optik bestimmt, doch zugleich eine so werthvolle Gabe für die Uebung und Gewandtheit im richtigen Gebrauch des Auges, sowohl für Schätzung von Fernen, als überhaupt für die Prüfung der Wahrheit einer Anschauung, ebenso interessant für den Naturästhetiker, den Landschaftler u. s. w. als angenehm anregend für den naiven Genuß der »schönen Gegend« ist, daß eine nähere Notiz darüber hoffentlich nicht ohne Interesse seyn wird.

Das Stereoskop lehrt uns, daß die lebendige Anschauung der Körperform, welche wir bei Betrachtung wirklicher Gegenstände von *geringer* Entfernung haben, darauf beruht, daß wir mit beiden Augen davon etwas *verschiedene* perspectivische Ansichten gewinnen. Aus zwei perspectivischen Ansichten, die von verschiedenen Punkten aufgenommen sind, läßt sich aber die körperliche Form und Entfernung der dargestellten Gegenstände vollständig construiren. Bei *fernen* Gegenständen jedoch sind die beiden Augen einander zu nahe, um merklich verschiedene Ansichten zu geben, daher ist die Beurtheilung ihrer körperlichen Form, Entfernung u. s. w., wenn nicht Schlagschatten und Luftperspective einzelne Aufschlüsse geben, höchst unvollkommen. Die den Horizont begränzenden Bergreihen erscheinen z. B. meist als glatte, gerade aufsteigende Wände, die der Fläche des ansteigenden Himmelsgewölbes anzuhaften scheinen. Im Stereoskop kann man nun zwei photographische Ansichten der Landschaft combiniren, welche von zwei beliebig weit von einander entfernten Standpunkten aufgenommen sind, und welche hinreichend von einander geschieden sind, um eine deutliche Vorstellung der körperlichen Form zu geben. Die stereoskopischen Landschaftsbilder geben also eine vollständigere Ansicht der Landschaft, als es die wirkliche Anschauung der wirklichen Landschaft thut. Nur indem der Beobachter sich von der Stelle bewegt und also wenigstens nach einander die perspectivischen Anschauungen verschiedener Standpunkte vergleicht, kann er allmählig seine Anschauung ergänzen. Wenn diese Bewegung des Beobachters ihrer zeitlichen Bedingungen entäußert, die verschiedenen Anschauungen, welche ihr Resultat sind, zu einer Gleichzeitigkeit zusammengedrängt werden könnten, würde der Reiz der unmittelbar zusammenfassenden Anschauung auch der wirklichen Natur gegenüber *ein* solcher seyn, wie der photographirten Landschaft das Stereoskop ihn zu geben weiß.

Helmholtz hat dieß mit seinem Instrument, das man als Stereoskop für ferne Gegenstände »Telestereoskop« ge-

tauft hat, erreicht. Dasselbe besteht aus einem etwa 4 Fuß langen Brette, an dessen Enden, senkrecht gegen die Fläche und 45° geneigt gegen die Längelinie des Brettes, zwei Spiegel befestigt sind. In der Mitte des Brettes sind, diesen Spiegeln parallel, zwei kleinere befestigt, in deren einen der Beobachter mit dem rechten, in den andern mit dem linken Auge hineinsieht. In den kleinen Spiegeln sieht er die großen, in den großen die Landschaft gespiegelt. Nach Bedürfnis können vor die Augen des Beobachters noch Brillengläser oder ein doppeltes Opernglas eingeschaltet werden, um Vergrößerungen hervorzubringen. Dabei sieht nun das rechte Auge des Beobachters die Landschaft so wie sie vom rechten Ende des Brettes, das linke, wie sie vom linken erscheint. Dem Beobachter wird also künstlich gleichsam eine Augendistanz von vier Fuß, statt der gewöhnlichen von drei Zoll gegeben.

Der Anblick ist ein überraschend zierlicher, da er die der stereoskopischen Photographien um eben so viel übertrifft, wie ein vollendetes Oelgemälde einen Kupferstich. Gegenstände, welche eine Viertel- bis eine halbe Meile entfernt sind, lösen sich deutlich von ihrem Hintergrunde ab, nähere erscheinen in ihrer vollen körperlichen Gestalt und namentlich Baumgruppen gewähren einen eigenthümlichen Anblick, weil sich die Kronen und Zweige ganz von einander ablösen: die Landschaft tritt aus ihrem Rahmen. Man wird zugeben, daß diese Vorzüge hinreichen, in dem Instrumente im Allgemeinen eine wesentliche Bereicherung der landschaftlichen Anschauungsfähigkeit zu erblicken, dem Maler insbesondere einen sehr heilsamen Cursus der natürlichen Perspective zu lesen und daß endlich jeder Ruhepunkt, der dem glücklichen Besitzer gestattet, über die Mauern des Hofes, über die Gegenfronten der Straßen den Blick schweifen zu lassen, fortan wohl gern dem abscheulich geschmacklosen Spielwerk der schwarzen Glaskugeln, jenen »besonderen Kennzeichen« der schönen Gegend gern zu Gunsten dieser einfachen und sinnigen Construction entsagen wird.